

**Lappeenrannan teknillinen yliopisto**

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Kandidaatintyö

**Raudan hapettumisreaktio lämpöenergian tuottajana**

Mikko Kaila

Lappeenranta 2018

## **Tiivistelmä**

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Mikko Kaila

## **Raudan hapettumisreaktio lämpöenergian tuottajana**

Kandidaatintyö

Kevät 2018

40 sivua, 27 kuvaa, 7 taulukkoa

Työn tarkastaja: Katri Laatikainen

Hakusanat: raudan hapettuminen, lämpöpakkkaus, Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub>- systeemi, magnetiitti, götiitti

Raudan hapettuessa vapautuu lämpöenergiaa ja muodostuu erilaisia ruosteyhdisteitä. Reaktio tarvitsee käynnistyäkseen happea ja elektrolyytin, yleisimmin suoloja sisältävän vesiliuoksen. Päätuotteet ovat magnetiitti ja götiitti. Reaktiosta saadaan pitkäkestoinen, nopea ja kontrolloitu lisäämällä esimerkiksi katalyyttia (NaCl) ja veden sitoja (aktiivihiihi ja vermikuliitti). Tässä työssä tutkitaan raudan ruostumisreaktion perustuvia lämpöpakkauksia ja niiden sisältämien aineiden vaikutuksia lämpöenergian tuottoon.

Tulosten perusteella hapen vaikutus lämmön tuottoon on suuri. Lämpöpakkauksien kääreen ilman läpäisevyydellä kontrolloidaan hapen saantia. Raudan aktiivisen pinta-alan kasvattaminen nopeuttaa reaktiota. Raudan partikkelien ollessa nanokokoa magnetiittia muodostuu hitaammin, jolloin hapettuminen on nopeampaa. Aktiivihiihen rooli on tärkeä, koska sen fysikaaliset ominaisuudet mahdollistavat veden nopean adsorption ja hitaan desorption, jolloin lämpöenergian tuotto on mahdollisimman nopeaa ja pitkäkestoista.

## **ABSTRACT**

Lappeenranta University of Technology

School of Engineering Science

Chemical Engineering

Mikko Kaila

### **Iron oxidation reaction as a producer of thermal energy**

Bachelor's thesis

Spring 2018

40 pages, 27 figures, 7 tables

Inspector of the thesis: Katri Laatikainen

Keywords: iron oxidation, heat pack, Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub>- system, magnetite, goethite

When the iron is oxidized, heat energy is released and various rust compounds are formed. To initiate the reaction needs oxygen and electrolyte, most commonly an aqueous solution containing salts. The main products are magnetite and goethite. The reaction is long-lasting, fast and controlled by adding, for example, catalyst (NaCl) and water binders (activated carbon and vermiculite). Iron oxidation-based heat packs and effects of their components on heat energy yield were studied in this work.

The effect of oxygen on heat output is high. Thermo-packaging wrapping with air permeability controls oxygen intake. Raising the active surface area of iron speeds up the reaction. When the iron particles are nano-sized, magnetite is formed more slowly, wherein the oxidation is faster. The role of activated carbon is important because its physical properties allow rapid adsorption of water and slow desorption.

## SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO.....	1
2. KORROOSIO.....	2
2.1 Metallien korroosio.....	2
2.2 Sähkökemialliset jännitesarjat.....	3
2.3 Raudan ruostuminen.....	3
2.4 Raudan Pourbaix- diagrammi.....	7
3. KEMIALLISET LÄMPÖPAKKAUKSET.....	8
3.1 Yleistä.....	8
3.2 Hapen ja paineen vaikutus.....	9
3.3 Kaupalliset lämpöpakkaukset vertailussa.....	10
3.4 Kontrollointi.....	14
4. KOKEELLISEN OSUUDEN TUTKIMUSTEN SUORITUS.....	20
5. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	23
5.1 Pourbaix.....	23
5.2 Fe-H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> - systeemin laskettu osuus.....	23
5.3 Fe-H <sub>2</sub> O-C-NaCl-O <sub>2</sub> - systeemin laskettu osuus.....	25
5.4 Fe-H <sub>2</sub> O-C-NaCl-O <sub>2</sub> - systeemin kokeellinen osuus.....	27
5.5 Veden sitojien kokeet.....	30
6. JOHTOPÄÄTÖKSET.....	31
7. KIRJALLISUUSVIITTEET.....	33

## 1. JOHDANTO

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on tutkia ruostumista ja sen aikana vapautuvan lämpöenergian säätämistä erilaisilla raudan, aktiivihiihen ja suolan (NaCl) reaktioseoksilla. Työssä tutkitaan raudan hapettumisen reaktiokinetiikkaa ja sen muutoksia erilaisissa olosuhteissa. Tavoitteena on myös tutkia kemiallisten lämpöpakkauksien toimintaperiaate ja selvittää kuuluuko reaktioon muita vaikuttavia tekijöitä. Tarkoituksena on selvittää, kuinka ruostumisreaktiota hallitaan ja kuinka tuotetaan haluttuja lämpötiloja. Tämä kandidaatintyö sisältää ainoastaan kirjallisuusosan. Asiasisältö on koottu aikaisempia tutkimuksia ja laboratoriokokeita lähteinä käyttäen.

Raudan hapettuminen eli ruostuminen on hyvin tunnettu lämpöä tuottava (eksoterminen) reaktio. Rauta-atomit hapettuvat veden ja hapen vaikutuksesta muodostaen ruostetta. Markkinoilla on olemassa kylmiin olosuhteisiin ja lihas- ja nivelkipuihin soveltuvia kertakäyttöisiä lämpöpakkauksia, joiden lämmöntuotanto perustuu kyseiseen reaktioon. Lämpöpakkauksien tuottama lämpötila kuitenkin vaihtelee huomattavan paljon reaktion aikana ja lisäksi niiden tuottama lämpötila saattaa nousta melko korkeaksi (70°C). Joissakin sovelluksissa tarvitaan tarkempaa lämmönsäätökykyä ja pienempiä lämpötiloja, kuten esimerkiksi lääketieteessä. Tämä yksinkertainen ja halpa lämpöä tuottava reaktio kontrolloituna voisi toimia apuna tulevaisuuden keksinnöissä.

## 2. KORROOSIO

### *2.1 Metallien korroosio*

Korroosioilla tarkoitetaan materiaalien syöpmistä, joka tapahtuu ympäristön vaikutuksesta. Siihen liittyy kemiallisia ja sähkökemiallisia reaktioita. Kemiallisessa korroosiossa tapahtuu hapettumis-pelkistymisreaktioita, kuten myös sähkökemiallisessa korroosiossa. Mutta

jälkimmäisessä reagoivat yhdisteet eivät ole suorassa kosketuksessa, vaan niiden välillä on sähköä johtava elektrolyytti. Näiden korroosiotyyppien välinen raja on häilyvä. [1]

Luonnossa esiintyvä korroosio tulkitaan yleensä sähkökemialliseksi, koska se tapahtuu yleensä kosteissa olosuhteissa, jolloin suolojen vesiliuokset toimivat elektroneja siirtävänä aineena eli elektrolyytinä. Puhdas vesi on huono elektrolyytti, koska se ei johda sähköä juuri lainkaan. Elektrolyytteinä voivat toimia myös erilaisten happojen ja emästen vesiliuokset. Metallien sähkökemiallinen korroosio on prosessi, jonka voidaan ajatella koostuvan useasta pienestä sähköparista, jolloin sitä voidaan selittää sähkökemiallisin mallein. Prosessissa metalliatomit luovuttavat sidoselektronejaan muodostaen erilaisia metallioksiedeja. [1]

Hapetus-pelkistysreaktio tapahtuu sähköparin välillä. Anodiksi kutsutaan hapettumispuolen elektrodia ja katodiksi pelkistyvän puolen. Hapettuessa metalli luovuttaa elektroneja ja pelkistyessä vastaanottaa niitä. Reaktiota ei synny, jos systeemi ei muodosta suljettua piiriä. Ajavana voimana korroosiossa on metallien pyrkimys minimienergiaan. Puhtailla metalleilla on korkeampi energia kuin yhdisteillä. Tästä johtuu, että luonnossa esiintyvät metallit ovat yleensä yhdisteinä. [1]

## *2.2 Sähkökemialliset jännitesarjat*

Aineiden reagointikykyä hapetus-pelkistysreaktioissa kuvataan normaalipotentiaaleilla  $E^0$ . Jännitesarjassa aineiden pelkistysreaktiolle on mitattu  $E^0$ - arvo ja ne on järjestetty pienimmästä suurimpaan. Eli mitä suurempi  $E^0$ - arvo, sitä paremmin aine vastaanottaa elektroneja eli pelkistyy, ja sitä parempi hapetin aine on. Tässä pitää muistaa, että  $E^0$ -arvot on mitattu tietyssä tasapainotilassa ja niihin saattaa vaikuttaa tekijöitä, jotka hidastavat reaktiota. [1]

Metallien jännitesarja ilman reaktioyhtälöitä:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, **H**, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au [1]

Vedyn oikealla puolella olevia metalleja kutsutaan jaloiksi metalleiksi. Nämä eivät hapetu helposti ja niitä esiintyy luonnossa puhtaana metallina. Kuparia ei yleensä pidetä jalometallina, vaikka se jännitesarjan mukaan kuuluu sinne. Vedyn vasemmalla puolella sijaitsevat metallit kuuluvat epäjaloihin. Nämä luovuttavat helposti elektroneja eli hapettuvat. Ne esiintyvät luonnossa yhdisteinä. Kun epäjalompi metalli joutuu kosketuksiin jalomman kanssa, epäjalompi hapettuu ja pelkistää jalomman metallin ionit metalliksi. [1]

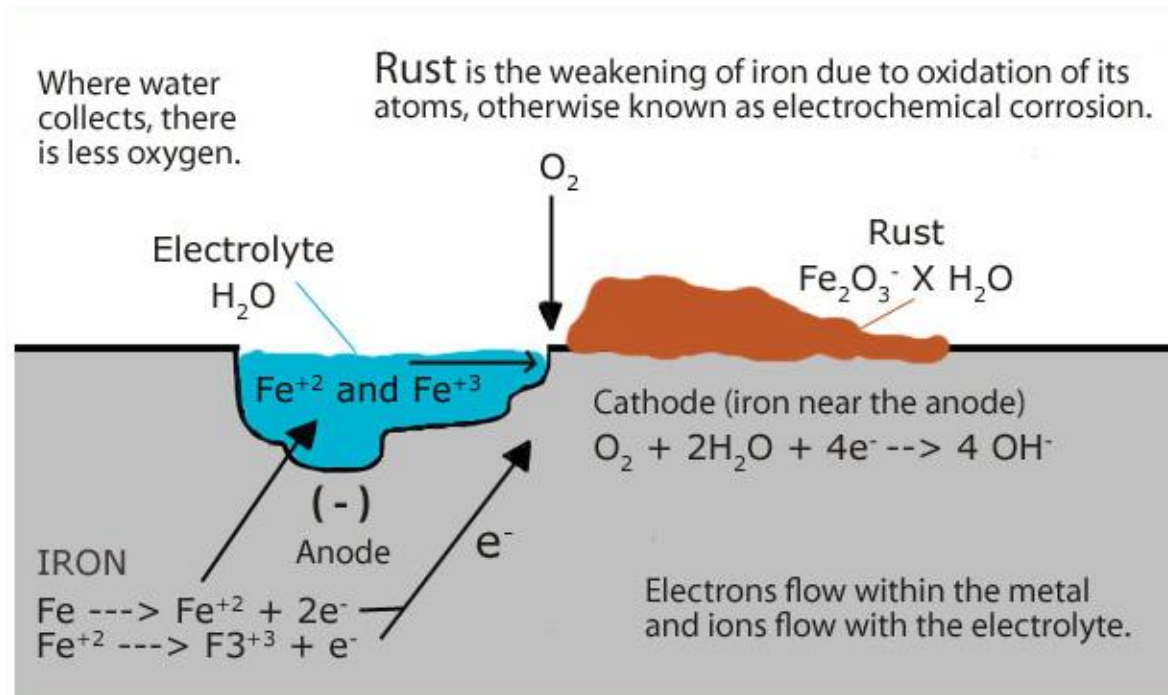
### 2.3 Raudan ruostuminen

Ruostuessa rauta muodostaa oksideja ja hydroksideja. Tavallisimmat ruosteyhdisteet ovat  $\alpha$ -FeOOH, Fe(OH)<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ja FeO. [1], [2]

**Taulukko I.** Raudan oksidit. [2]

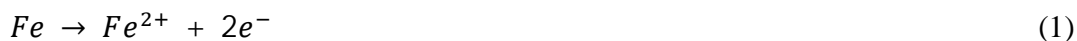
<i>Oxide-hydroxides and hydroxides</i>	<i>Oxides</i>
Goethite $\alpha$ -FeOOH	Hematite $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Lepidocrocite $\gamma$ -FeOOH	Magnetite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Fe <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> O <sub>4</sub> )
Akaganéite $\beta$ -FeOOH	Maghemite $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Schwertmannite Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (OH) <sub>y</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>z</sub> · n H <sub>2</sub> O	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\delta$ -FeOOH	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Feroxyhyte $\delta'$ -FeOOH	Wüstite FeO
High pressure FeOOH	
Ferrihydrite Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	
Bernalite Fe(OH) <sub>3</sub>	
Fe(OH) <sub>2</sub>	
Green Rusts Fe <sub>x</sub> <sup>III</sup> Fe <sub>y</sub> <sup>II</sup> (OH) <sub>3x+2y-z</sub> (A <sup>-</sup> ) <sub>z</sub> ; A <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup> ; 1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	

Raudan hapettumisesta käytetään yleisimmin nimitystä ruostuminen. Anodina toimii syöpyvän raudan kohta, joka hapettuu Fe<sup>2+</sup>- ja Fe<sup>3+</sup>- ioneiksi. Ionit jäävät kiinteän oksidin tai suolan osaksi metallin pinnalle tai liukenevat elektrolyyttiin. Teräksen pinnalle muodostuvan ruosteen koostumus on yleisimmin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \* x H<sub>2</sub>O. [1]



**Kuva 1.** Raudan ruostumisen periaate. [3]

Ruostuessa rauta-atomit hapettuvat rautaioneiksi anodireaktiossa. [1]



Anodireaktiossa syntyneet elektronit reagoivat hapen (pelkistyy) ja veden kanssa katodireaktiossa muodostaen hydroksidi-ioneja (OH<sup>-</sup>). Tämä tapahtuu neutraaleissa ja emäksisissä vesiliuoksissa. [1]



Katodireaktio happamissa olosuhteissa on muotoa [1] :



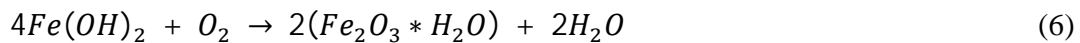
Elektrolyyttiliuksena toimii vesi. Anodireaktiossa muodostuneet Fe<sup>2+</sup>-ionit ja katodireaktiossa muodostuneet OH<sup>-</sup>-ionit reagoivat elektrolyytissä rauta(II)-hydroksidiksi eli ferrohydroksidiksi



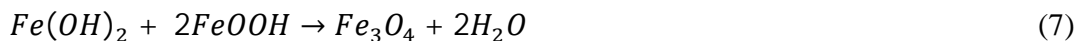
(valkoinen ruoste, kaava 4). Ferrohydroksidi voi muodostaa rauta(III)-hydroksidia eli ferrihydroksidia (ruskeaa ruostetta) reagoidessaan hapen kanssa (kaava 5). [1], [4]



Ruosteyhdisteitä muodostuu, kun  $Fe(OH)_2$  reagoi kosteissa ja happipitoisissa olosuhteissa. Ruosteen koostumus riippuu vallitsevista olosuhteista. [1] Ferrihydroksidin kaava esitettynä vesipitoisessa muodossa eli kaava 5=6:



Jos happea on tarjolla vain vähän, niin ferro- ja ferrihydroksidi voivat reagoida keskenään muodostaen magnetiittia eli mustaa ruostetta [4]:



Jos vedessä on happea, niin ferrohydroksidista muodostuu magnetiittia [5]:



Schikorr- reaktiossa ferrohydroksidi hajoaa magnetiitiksi ja vedeksi tuottaen samalla vetyä [5]:



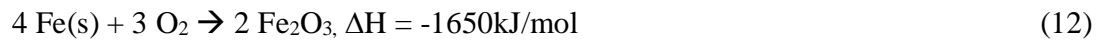
Kokonaisreaktio magnetiitin muodostumiselle vedessä, jossa ei ole vapaata happea:



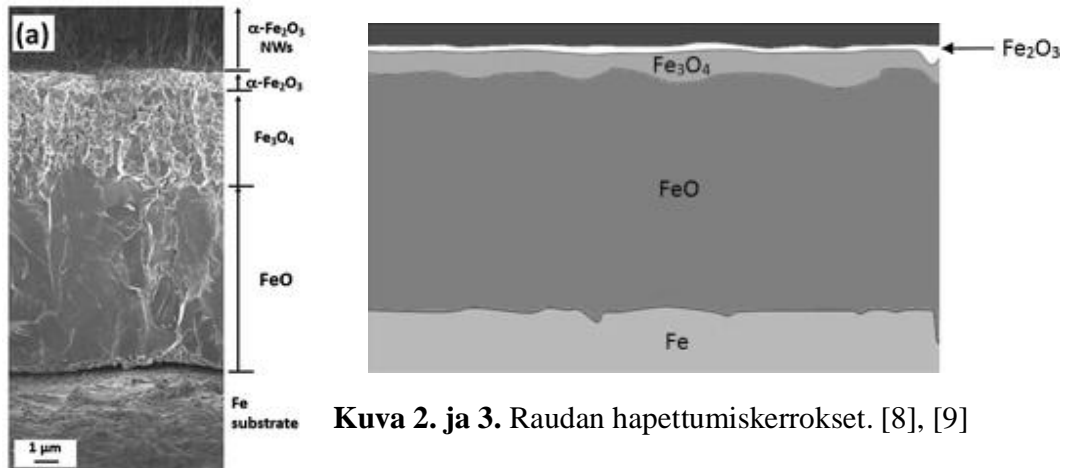
Magnetiitti on nimensä mukaan hieman magneettista ja kiinnittyy tiiviisti raudan pinnalle hidastaen ruostumista. Raudan potentiaalia kasvatettaessa esimerkiksi hapella voi magnetiitti hapettua hematiitiksi ( $Fe_2O_3$ ). Se muodostaa huokoisen kalvon raudan pinnalle, joka päästää happea lävitseen. Hematiitti ja magnetiitti muodostavat raudan päälle passiivisen oksidikerroksen, siten että hematiitti muodostuu magnetiitin päälle. [4], [6], [7]



Kokonaisreaktio hematiitin muodostumiselle ja siitä vapautuva lämpöenergia.



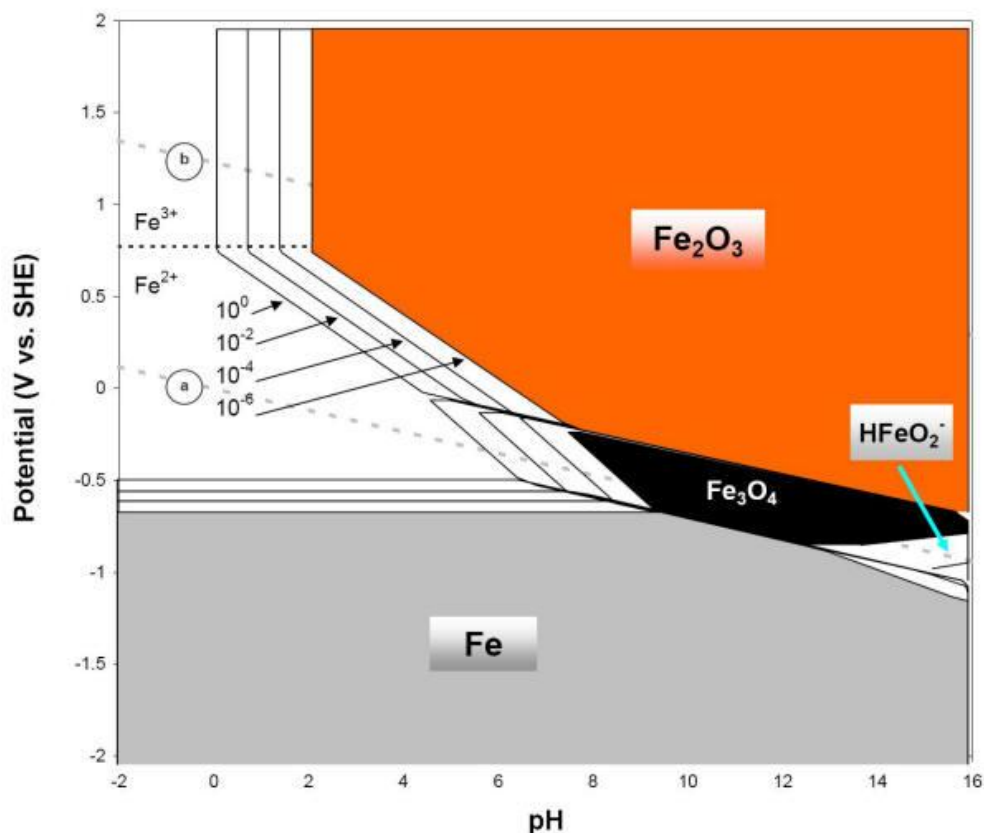
Raudan ruostumisessa muodostuneet oksidikerrokset peittävät raudan ja hidastavat ruostumista.



Kuva 2. ja 3. Raudan hapettumiskerrokset. [8], [9]

#### 2.4 Raudan Pourbaix- diagrammi

Korroosioprosessia tutkittaessa käytetään usein Pourbaix-diagrammia. Se kuvaa korroosioreaktioiden riippuvuutta pH:sta ja tasapainopotentiaalista. Diagrammi tehdään Nerstin yhtälöön perustuvien laskelmien avulla tai kokeellisilla mittauksilla. Pourbaix- diagrammia voidaan käyttää apuna, kun halutaan selvittää, missä olosuhteissa rauta on aktiivinen, passiivinen tai immuuni. Aktiivisella alueella (valkoinen) rauta on tasapainopotentiaalinsa yläpuolella ja liukenee ioneiksi. Immuunialueella (harmaa) raudan potentiaali on niin alhainen, ettei ympäristön vaikutuksesta tapahtuvaa syöpymistä tapahdu. Passiivisuusalueilla (oranssi ja musta) rauta on tasapainopotentiaalinsa yläpuolella ja muodostaa yhdisteitä. Pintaan muodostuu suojakalvo kiinteistä oksideista ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ja  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), jotka hidastavat ruostumista. [1], [10] Hapen lisääntyessä, oksidikalvon läpäisevyyden kasvaessa tai kerroksen hajotessa ruostuminen jatkuu. Pourbaix-diagrammi antaa yleisen kuvan raudan käyttäytymisestä, eikä sen perusteella voi suoraan arvioida korroosion nopeutta tai passivoitumisen astetta. [7]



**Kuva 4.** Raudan Pourbaix- diagrammi 25 °C:een lämpötilassa ja kosteissa olosuhteissa. [11].

### 3. KEMIALLISET LÄPÖPAKKAUKSET

#### 3.1 Yleistä

Kemialliset lämpöpakkaukset koostuvat pääosin hienojakoisesta rautajauheesta, natriumkloridista, aktiivihiilestä, vedestä ja suojakääreestä, joka päästää ilman lävitseen, mutta ei aineita sen sisältä. Nämä komponentit suljetaan ilmatiiviiseen pussiin. Kun pussi avataan niin ilman happi pääsee kääreen sisälle ja käynnistää hapettumisprosessin, joka tuottaa lämpöä ( $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{lämpö}$ ). Rautajauheen on oltava kosketuksissa sekä veden että hapen kanssa, jotta reaktio tapahtuu. Natriumkloridi toimii katalyyttinä eli nopeuttaa reaktiota. Aktiivihiilen tarkoituksena on tuotetun lämmön levittäminen ja epämiellyttävien hajujen poistaminen. Jotkut lämpöpakkaukset sisältävät myös ei-reaktiivisen eristeen kuten vermikuliitin. Tämä estää

lämmön karkaamisen liian nopeasti ja edistää ilman leviämistä kääreen sisällä estämällä komponenttien kasaantumisen. [12] Lisäksi vermiliitti on hyvä veden sitoja. [13]

Joissakin lämpöpakkauksissa on käytetty myös puujauhoa. Tämä on todettu toimivaksi veden sitojaksi pakkauksissa [14]. Puujauheen sisältämä selluloosa turpoaa kosteudesta johtuen. Selluloosan turpoaminen lisääntyy mm. vahvoissa happo- ja emäsluoksissa sekä väkevässä suolaliuoksissa. Selluloosa on erittäin kestävä ja liukenematonta, eikä muuten vaikuta reaktioon. [15] Patentin [14] esimerkissä 3 on suunniteltu ihoa vasten oleva lämpöpakkaus. Niissä komponenttien osuudet olivat: 58% rautaa, 21% vettä, 5% vermikuliittia, 6% puujauhoa, 5% aktiivihiihtä ja 5% suolaa (NaCl). Tällöin keskiarvolämpötila oli 38-41 °C ja kesto 20-24 tuntia.

### *3.2 Hapen ja paineen vaikutus*

Markkinoilla oleville lämpöpakkauksille on tehty kokeita, joissa tutkittiin, miten paineen ja hapen määrä vaikuttavat raudan hapetusreaktioon. Kokeet suoritettiin 1-3 atm:n paineessa ja happipitoisuus nostettiin noin 95 %:iin. Tutkimuksista käy ilmi, että lämpöpakkauksien lämpötila voi nousta jopa 130 °C:een. [12] Näin korkea lämpötila aiheuttaa iholla merkittävän pahoja palovammoja. Trans-epidermaalinen kuolio voi syntyä, jos ihon lämpötila nousee 70 °C:een tai sen yli alle sekunnissa [16].

ThermaCare Heat Wrapsin komponentit ovat kotisivujen [17] mukaan rauta, natriumkloridi, natriumtiosulfaatti (kontrolloi vedyn tuottoa), vesi, aktiivihiihi ja natriumpolyakrylaatti (veden sitoja). Heat Factory Warm Packsin komponentit kotisivujen [18] mukaan ovat rauta, natriumkloridi, aktiivihiihi, vesi, puujauho ja vermikuliitti.

**Taulukko II.** Hapen ja paineen vaikutus lämmön tuottoon. [12]

	1 atm abs Air	3 atm abs AIR	1 atm abs >95% Oxygen	3 atm abs >95% Oxygen
ThermaCare™ Heat Wraps	48.9°C 120°F	55.5°C 132°F	90.0°C 194°F	110.5°C 231°F
Playtex™ Heat Therapy	51.1°C 124°F	53.8°C 129°F	85.5°C 186°F	124.4°C 256°F
Heat Factory® Warm Packs	44.4°C 112°F	36.1°C 97°F	96.1°C 205°F	130.5°C 267°F

Taulukon II tuloksista nähdään, että hapen määrällä on paljon suurempi merkitys lämpötilan nousuun. Lämpöpakkauksia käytetään lähinnä 1 atm paineessa, joten niitä suunniteltaessa paine ei vaikuta reaktioon merkittävästi. Hapen määrä pitää ottaa huomioon varsinkin lämpöpakkauksien kääreen suunnittelussa.

### 3.3 Kaupalliset lämpöpakkaukset vertailussa

William A. Sands, Wendy L. Kimmel, Brittany R. Wurtz, Michael H. Stone, Jeni R. McNeal ovat tehneet laajan tutkielman (Comparison of Commercially Available Disposable Chemical Hand and Foot Warmers) [19] markkinoilla olevista lämpöpakkauksista. Alle on listattu heidän koetuloksiaan.

	<i>Dimensions, cm</i>	<i>Mass, g</i>	<i>Packaging-listed heat duration, h</i>	<i>Packaging-listed temperature, °C</i>	
				<i>Average</i>	<i>Maximum</i>
<b>Toe and foot warmers</b>					
Toasti Toes by Heatmax	7 × 9 × 0.3	15	Up to 5	38	41
Grabber Mycoal Toe Warmers	7.1 × 9.7 × 0.5	15	6+	38	42
Grabber Mycoal Foot Warmer	7 × 21.8 × 0.4	19.1	5+	35	39
Heat Factory Toe Warmer	6.5 × 8.7 × 0.5	17.6	5+	37	39
Heat Factory Foot Warmer	5.6 × 9.2 × 0.8	15.2	6	None listed	70
Sports Heat Toe Warmers	6.4 × 8.8 × 0.7	14.4	Up to 5	37	45
<b>Hand and body warmers</b>					
Grabber Mycoal Mega Warmers	10.2 × 13.3 × 0.9	52.7	12+	57	74
Grabber Mycoal Mini Hand Warmers	5.5 × 9.2 × 1.0	21.5	min 104 (40°C), 7 or more h	57	69
Grabber Mycoal Hand Warmers	5.5 × 9 × 0.8	19.6	7+	57	69
Grabber Mycoal Ultra Warmers	10 × 13.5 × 0.8	54.7	24+	51	65
Disposable Warm Pack	10 × 13.5 × 0.7	59.7	10	51	65
Sports Heat Hand Warmers	5.5 × 9 × 0.9	20.8	Up to 7 h heat life	58	70
Sports Heat Body Warmers	10 × 13.5 × 1.0	53.5	Up to 20 h heat life	None listed	None listed
Hot Hands-2 Hand Warmers	5 × 9.5 × 0.6	24	Up to 10 h of heat	57	70

**Kuva 5.** Vertailtavien lämpöpakkauksien perustiedot. [19]

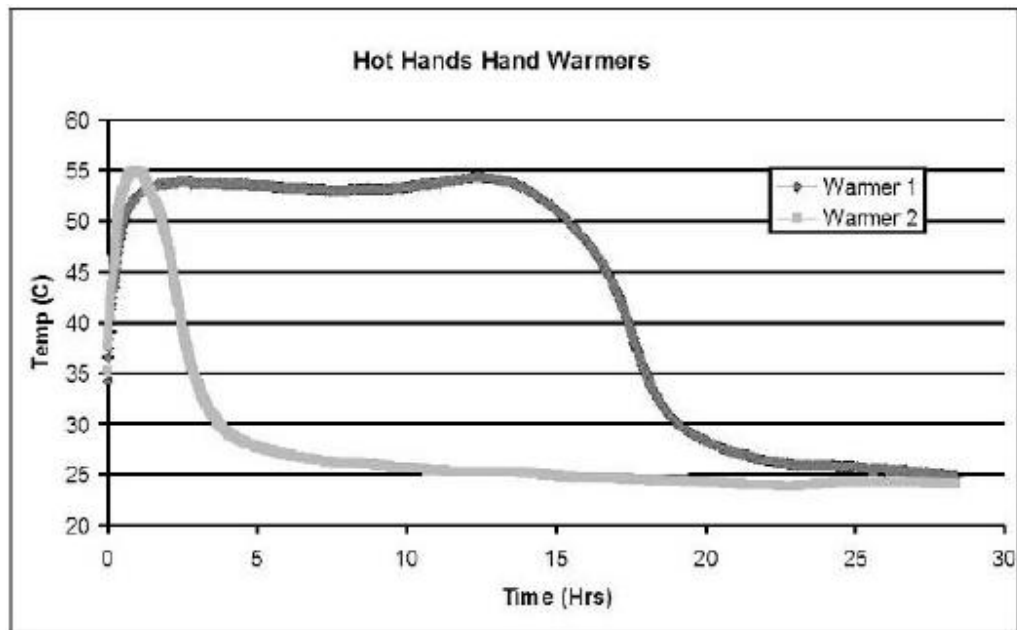
Kuten kuvasta 5 nähdään, on markkinoilla monia erikokoisia lämpöpakkauksia, joiden lämmön tuotannon kesto ja maksimi lämpötila vaihtelevat. Pienemmät pakkaukset on tarkoitettu pienempien ruumiinosien lämmittämiseen. Niiden massasta johtuen kesto on lyhyempi, mutta silti päästään korkeisiin lämpötiloihin. Pakkausten informaatioita, kuva 5, ja kokeiden tuloksia, kuva 6, vertailtaessa jotkut lämmittimet ylittivät odotukset mm. lämmön tuoton kestossa, mutta niitäkin lämpöpakkauksia löytyi, jotka eivät päässeet luvattuun lämmön tuottoon. Kaikilla tuotteilla lämmön tuotto perustuu raudan hapettumisreaktioon. [19]

	<i>Time &gt;30°C, h</i> W1/W2	<i>Maximum temperature, °C</i> W1/W2	<i>Time to maximum temperature, min</i> W1/W2	<i>Time to temperature &gt;37°C, min</i> W1/W2
<b>Toe and foot warmers</b>				
Toasti Toes by Heatmax	1.32/1.37	65.4/65.5	30/28	5/4
Grabber Mycoal Toe Warmers	4.0/4.2	58.9/57.7	115/87	6/6
Grabber Mycoal Foot Warmer	2.1/2.1	60.5/62.4	11/9	2/3
Heat Factory Toe Warmer	2.6/2.9	54.5/53.8	79/75	5/4
Heat Factory Foot Warmer	2.0/2.2	67.9/72.4	30/31	<1/<1
Sports Heat Toe Warmers	1.38/1.52	65.7/70.0	23/26	2/2
<b>Hand and body warmers</b>				
Grabber Mycoal Mega Warmers	25.9/36.5	51.1/60.5	210/520	7/8
Grabber Mycoal Mini Hand Warmers	4.7/5.7	65.1/63.4	232/189	4/4
Grabber Mycoal Hand Warmers	6.4/7.7	64.0/63.4	302/183	5/5
Grabber Mycoal Ultra Warmers	28.9/29.9	48.4/57.6	218/214	5/3
Disposable Warm Pack	22/26	52.4/51.2	80/121	3/6
Sports Heat Hand Warmers	13.9/14.8	47.4/50.6	80/473	1/1
Sports Heat Body Warmers	37/38.5	44.3/49.0	227/529	3/5
Hot Hands-2 Hand Warmers	3.7/19	54.3/55.0	746/215	2/1

\*W1 indicates Warmer 1; W2, Warmer 2.

#### **Kuva 6.** Lämpöpakkauksien kokeiden tulokset. [19]

Koetulokset ovat hyvin vaihtelevia jopa kahden saman tuotteen välillä. Aika jolloin lämpöpakkaukset ovat yli 30 °C:n lämpötilassa (kuva 6) toimii hyvin vertailtaessa pakkauksien toimivuutta ja kestoa. Massaltaan pienimmissä pakkauksissa aika jää vain muutamiin tunteihin. Kun tarkoituksena on tuottaa 12 tuntia lämpöenergiaa, niin voidaan kuvien 5 ja 6 perusteella laskea keskiarvot tarvittavalle pakkaukselle. Tulokseksi saadaan, että pakkauksen massan keskiarvon ollessa 29 g:a (vaihteluväli 14,4 g – 59,7 g) ja kääreen pinta-alan 29 cm<sup>3</sup>:ä (vaihteluväli 18,9 cm<sup>3</sup> – 122,1 cm<sup>3</sup>) pystytään yli 30 °C:n lämpötila ylläpitämään keskiarvolta 12 tuntia (vaihteluväli 1,32 h – 38,5 h). Jokainen tuotemerkki on suunnitellut omien lämpöpakkauksiensa komponenttien seossuhteet, partikkelikoot, puhtaudet yms. reaktioon vaikuttavat tekijät, jotka ovat liikesalaisuuksia. Täten edellä mainitut tarvittavat pakkauksen massa ja pinta-ala ovat vain suuntaa antavia. Lisää eri tuotemerkkien komponenteista on esitetty taulukossa III.



**Kuva 7.** Hot Hands – Käsien lämmittimien lämpötila ajan funktiona. [19]

Jokaisen tuotteen kohdalla lämpötilan nousu ruumiinlämpötilaan (37 °C) tapahtuu erittäin nopeasti, joissakin jopa minuutissa. Lämpöpussien maksimi lämpötila on kuitenkin liian korkea ja tätä pyritään kontrolloimaan. Kuvassa 7 nähtävässä kuvaajassa (lämmitin 1) lämmön ylläpito on erinomaista. Se ylläpitää tasaisen lämpötilan n. 12 tunnin ajan, mutta lämpötila on liian korkea. Kuvassa 7 nähdään myös, kuinka suuri vaihtelevuus on markkinoilla olevilla tuotteilla, sillä molemmat kuvaajat edustavat saman merkin samaa tuotetta. Tämä voi selittyä sillä, että ilmatiivis pussi on hajonnut esimerkiksi kuljetuksessa ja suurin osa raudasta oli päässyt jo hapettumaan. Lämmittimen 2 ostaja olisi varmasti pettynyt tuotteeseen. [19]



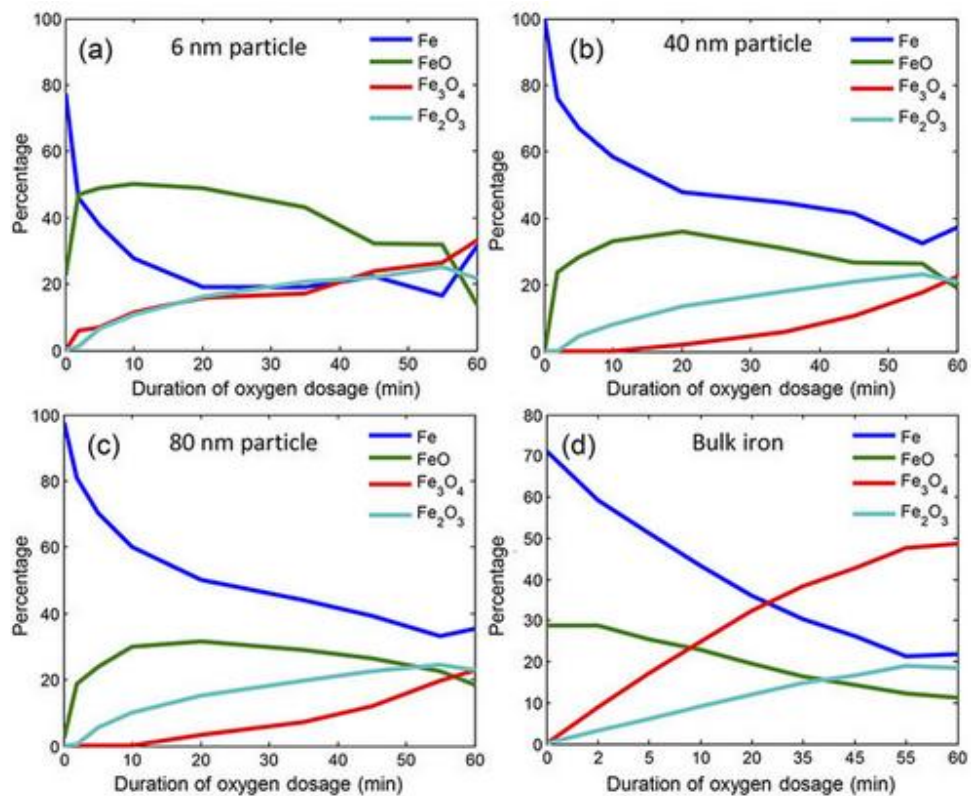
Taulukkoon III on koottu suurimpien valmistajien lämpöpakkauksien komponentit. Pääkomponentit ovat kaikissa samat. Veden sitojana käytetty aine vaihtelee hieman. Suurin ero on ThermaCaren valmistamissa pusseissa. He käyttävät eri veden sitojaa kuin muut ja lisäksi heidän tuotteessaan on natriumtiosulfaattia vedyn kontrolloijana. Heidän tuote on ainoa, joka on tarkoitettu suoraan ihoa vasten ja lämpötilaksi luvataan 40 °C:a ja kestoksi 8 tuntia. Tiedot on koottu valmistajien kotisivuilta. [17], [18], [20], [21], [22], [23]

**Taulukko III.** Suurimpien valmistajien lämpöpakkauksien komponentit. [17], [18], [20], [21], [22], [23]

	Komponentit							
	Pääkomponentit				H <sub>2</sub> O sitoja			Vedyn kontrolloija
Merkki	Rauta	vesi	Natriumkloridi	Aktiivihiili	Vermikuliitti	Puujauho	Natriumpolyakrylaatti	Natriumtiosulfaatti
Uniheat	X	X	X	X	X	X		
Heat Factory	X	X	X	X	X	X		
Grabber	X	X	X	X	X			
HotHands	X	X	X	X	X			
Mycoal	X	X	X	X				
ThermaCare	X	X	X	X			X	X

### 3.4 Kontrollointi

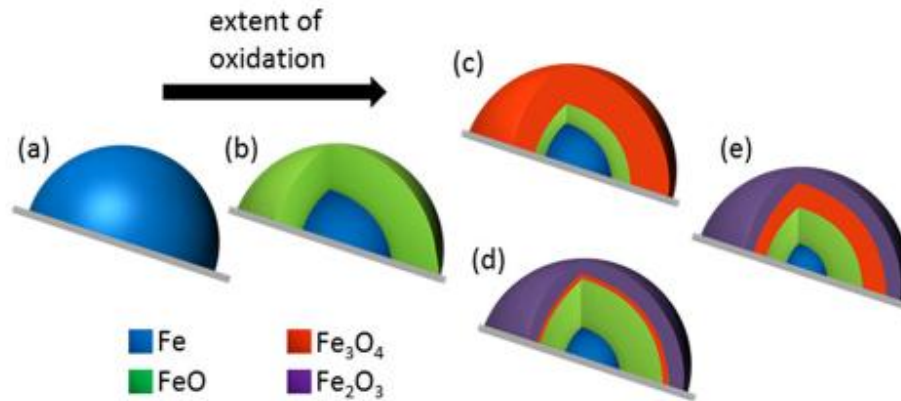
Rautajauhepartikkelien koko vaikuttaa hapettumiseen. Mitä hienojakoisempaa materiaali on, sitä enemmän sillä on aktiivista pinta-alaa ja sitä nopeammin reaktio tapahtuu. Hiukkaskokoa pienettäessä nanometriluokkaan aktiivista pinta-alaa on enemmän ja reaktio tapahtuu nopeammin. Tämä mahdollistaa korkeammat lämpötilat, vaikka rautaa on vähemmän käytössä. Tosin pienempien partikkelien reagoidessa nopeammin lämmöntuotannon kesto olisi lyhyempi. Kuvan 8 käyristä nähdään, että mitä pienempiä rautapartikkelit ovat, sitä nopeammin rauta reagoi alussa. Huomattavaa on myös syntyvien rautaoksidien eri koostumus bulkkifaasin ja eroteltujen hiukkasfaasien välillä. Bulkkifaasissa syntyy paljon  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , joka hidastaa reaktiota. [24]



**Kuva 8.** Rautapartikkelien koon vaikutus hapetukseen. [24]

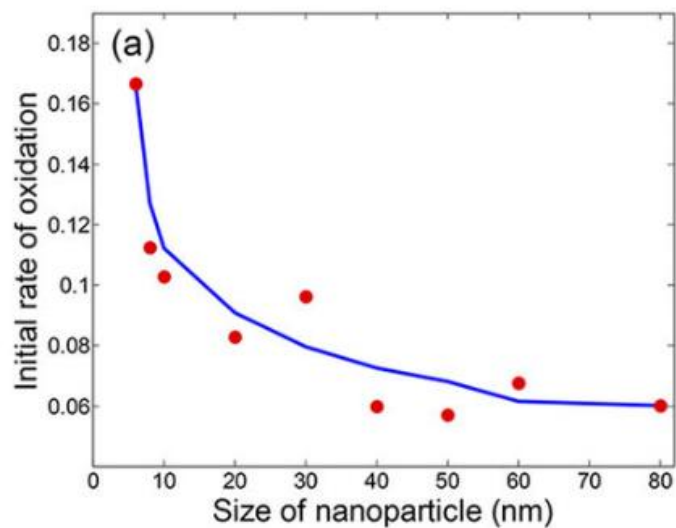
Raudan hapettumisreaktio ja siinä syntyvät tuotteet ovat samoja rautapartikkelien ollessa nanokokoa tai suurempia. Reaktiotuotteiden määrät kuitenkin vaihtelevat. Kuvassa 9 esitetty rautapartikkelin ruostumisen vaiheet. Rauta (a) muodostaa hapetuksen alussa  $\text{FeO}$ :ta (b), joka

on termodynaamisesti epästabiilia. Tämän jälkeen suuremman kokoluokan rautapartikkelit muodosta c-kohdan mukaisen rakenteen. Nanoluokan partikkelit muodostavat d-kohdan mukaisen rakenteen. Lopuksi muodostuu rakenne, joka koostuu pääosin  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :stä ja  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :sta. Lopputuote laboratorioskokeiden perusteella magnetiittia ja götiittia. [24]



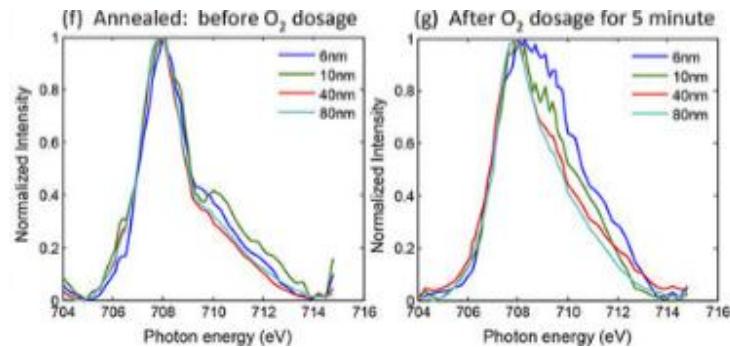
**Kuva 9.** Rautapartikkelin hapettumisen vaiheet. [24]

Kuvassa 10 esitetty raudan nanopartikkelien koon vaikutus hapettumiseen. Huomataan, että yli 40 nm:n partikkeleilla on melkein vakio (n. 0,07) hapettumisen alkutaso. Sitä pienemmillä partikkeleilla arvo kasvaa eksponentiaalisesti. Tämä selittyy suuremmasta osuudesta altistunutta pinta-alaa. [24]



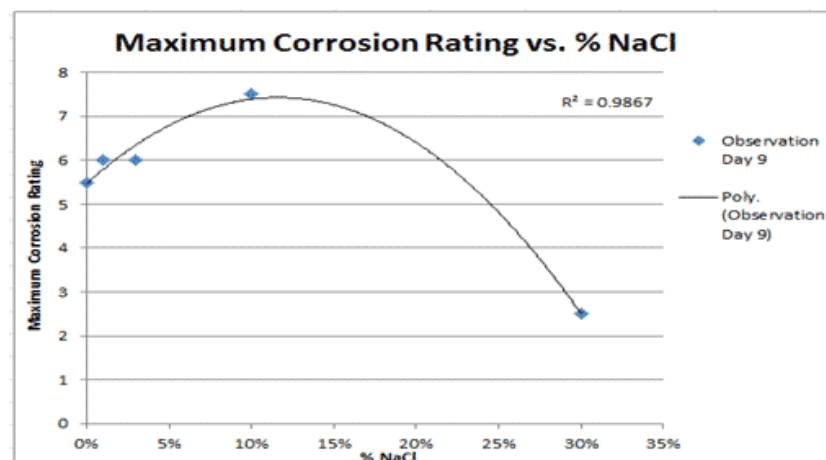
**Kuva 10.** Raudan nanopartikkelien koon vaikutus hapettumiseen. [24]

Pienempien partikkelien nopeampi reagointi huomataan myös röntgensäde adsorptio spektrometrillä (XAS). 5:n minuutin hapetus osoittaa pienempien partikkelien suurimmat hapettumiset. [24]



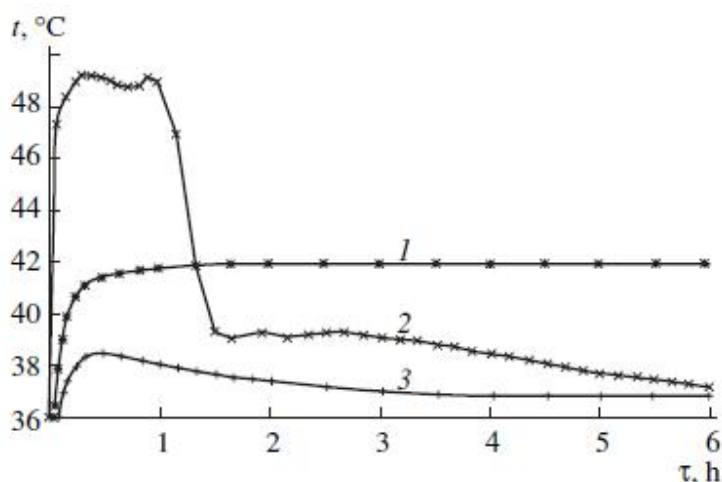
**Kuva 11.** XAS-spektri kolmelle eri partikkelikoolle. Vasemmanpuoleinen ennen hapettumista ja oikealla 5:n minuutin jälkeen. [24]

Natriumkloridi liukenee veteen muodostaen ioneja  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ . Ionit johtavat sähköä eli kuljettavat elektroneja (elektrolyyttiliuos), jolloin ruostuminen on mahdollista. Mitä enemmän elektrolyyttiliuos sisältää ioneja, sitä nopeammin ruostuminen tapahtuu. Tällöin raudan hapetusreaktiossa irronneet elektronit liikkuvat nopeammin ja muodostavat ruostetta nopeammin. Tämän vuoksi korkeammat NaCl- pitoisuudet lisäävät raudan korroosionopeutta. Kuvassa 12 nähtävien tutkimustulosten mukaan eniten ruostetta syntyi, kun NaCl:a oli noin 11% elektrolyyttiliuoksessa. Korkeampi määrä estää hapen reagointiä kyllä ja näin vähentää korroosiota. [25]



**Kuva 12.** NaCl:n määrä elektrolyytissä ja sen vaikutus ruostumiseen. [25]

Aktiivihiiilen määrällä ei ole käytännössä suurta vaikutusta raudan hapettumisreaktion kokonaislämpöenergiaan. Mutta sen määrä vaikuttaa merkittävästi reaktiotuotteiden koostumukseen, jotka vaikuttavat itse reaktion lämmöntuottoon [26]. Kuvassa 13 on esitetty kolmen eri ruostumisreaktion lämpötilan ajan funktiona. Kokeet suoritettiin normaali ilmakehän olosuhteissa. Ensimmäisessä Fe, NaCl, H<sub>2</sub>O ja vermikuliitti reagoi, toisessa Fe, aktiivihiihi, NaCl ja H<sub>2</sub>O ja kolmannessa Fe, aktiivihiihi ja H<sub>2</sub>O. [26] Kokeessa 3 ei ole NaCl:a katalyyttinä, joten lämpötilan nousu alussa on hitaampaa. Lämpötila jää myös hyvin alhaiseksi verrattuna kokeisiin 1 ja 2. Kokeessa 1 huomataan, miten hyvin vermikuliitti estää lämmön karkaamisen. Lämpötila pysyy n. 42 °C:ssa alun jälkeen. Lämpötila kokeessa 2 käy korkeimmalla, koska aktiivihiihi levittää lämpöenergiaa. Eriste (vermikuliitti) kuitenkin puuttuu ja lämpö pääsee karkaamaan ensimmäisen tunnin jälkeen.



**Kuva 13.** Raudan hapettumisreaktiot: (1) Fe, NaCl, H<sub>2</sub>O, vermikuliitti, (2) Fe, aktiivihiihi, NaCl, H<sub>2</sub>O ja (3) Fe, aktiivihiihi, H<sub>2</sub>O. [26]

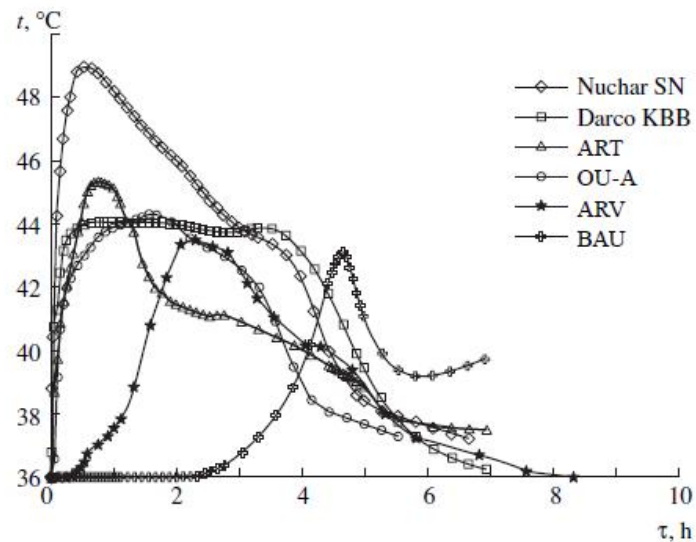
Markkinoilla on paljon erilaisia aktiivihiihiä. Kokeissa on testattu eräiden aktiivihiihiiden vaikutuksia raudan hapettumisreaktioon [26]. Taulukkoon IV on järjestetty aktiivihiihiä niiden reaktiopinta-alan mukaan kasvavaan järjestykseen. Huomataan, että mitä suurempi pinta-ala aktiivihiihilellä on, sitä suurempi on lämmöntuotto. Poikkeuksia kuitenkin esiintyy muutamia, kuten OU-A (732 m<sup>2</sup>/g) kykenee samalle tasolle kuin yli 1000 m<sup>2</sup>/g aktiivista pintaa omaavat aktiivihiihiä.

**Taulukko IV.** Aktiivihiilien vertailu raudan hapetusreaktiossa. [26]

Carbon	$S_{sp}$ , m <sup>2</sup> /g	pH of carbon–water suspension	Micropore volume, cm <sup>3</sup> /g	$Q$ , °C h	$\Delta t$ , °C	$\tau$ , h
BAU	626	10.1	0.22	14.81	7.0	1.5
ARV	653	6.6	0.23	23.55	7.5	3.0
KAD	698	8.2	0.25	29.0	8.0	2.9
OU-A	732	11.2	0.31	30.97	8.3	3.6
AG-3	755	9.0	0.27	20.24	6.5	2.8
SKT-3	940	7.3	0.33	23.22	7.2	2.9
ART	1022	6.2	0.34	30.79	9.4	3.9
Nuchar SN	1471	6.2	0.76	31.90	9.0	3.5
Nuchar SN	1516	5.8	0.71	40.74	11.1	4.0
Darco KBB	1541	5.1	0.69	38.62	8.0	4.8
Nuchar SN	1559	6.1	0.87	46.06	13.0	4.4
Darco KBFF	1580	6.1	0.90	42.75	8.5	6.0

Kuvassa 14 nähdään eräiden kokeissa mukana olevien aktiivihiilien tuottamat lämpötilat ajan funktiona [26]. Pienemmän aktiivisen pinta-alan omaavien aktiivihiilien reaktio alussa on hidasta. Tasaisin lämmöntuotto on Darco KBB:llä.

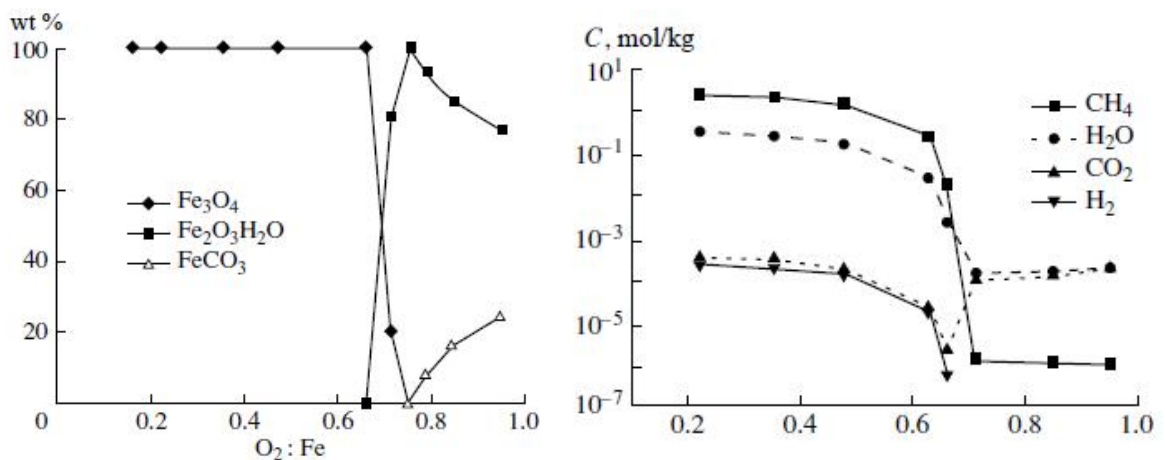
ROLE OF ACTIVATED CARBON IN CHEMICAL INTERACTIONS

**Kuva 14.** Aktiivihiilien erilaiset lämmöntuotannot raudan hapetus reaktiossa. [26]

Kuvissa 15 ja 16 esitetyissä raudan hapettumisreaktioissa komponentit ovat Fe, aktiivihiili, NaCl ja vesi. Reaktiot tapahtuvat synteettisessä ilmassa normaali-paineessa. Lämpötilassa 45 °C hapen ja raudan moolisuhteiden ollessa 0,2-0,66 ruostumisreaktion tuotteena syntyy pääosin magnetiittia eli  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , joka on magneettista. Magneettisuudesta johtuen reaktiossa voi aiheutua aineiden kasaantumista, mikä häiritsee lämmön tuottoa. Lisäksi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  muodostaa raudan pinnalle suojan, joka estää ruostumisen. Kaasumaisina aineina saattaa syntyä vetyä ja metaania. [26]

Kuvassa 15 on esitetty reaktiossa syntyneitä rautayhdisteitä ja kuvassa 16 syntyneitä kaasumaisia komponentteja lämpötilassa 45 °C. Suhdeluvun kasvattaminen 0,68-0,71 saa aikaan  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :n eli götiitin muodostumisen ja  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :n häviämisen. Kun suhdeluvun kasvattamista jatketaan, niin kaasufaasissa dominoiva aine on hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ). Lisäksi saattaa syntyä sideriittia eli rautakarbonaattia ( $\text{FeCO}_3$ ). [26]

Kun hiiltä ei ole systeemissä, niin hallitsevat reaktiotuotteet ovat magnetiitti ja vety, kun happi-rauta moolisuhde on alle 0,7. Kun moolisuhde on korkeampi reaktiotuotteet ovat hematiitti ja götiitti. Näin ollen hiilen läsnäolo johtaa hiilivetyjen, hiilimonoksidin ja hiilidioksidin muodostumiseen. [26]

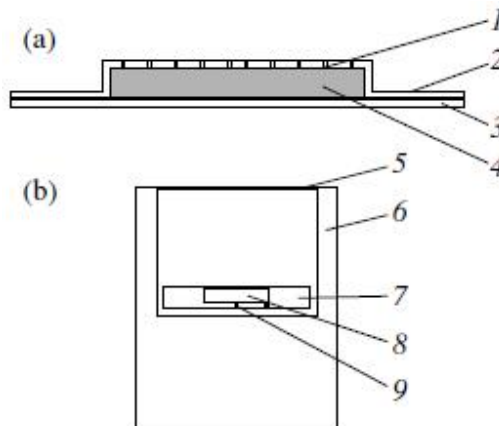


**Kuvat 15. ja 16.** Raudan hapettumisreaktiossa muodostuvien reaktiotuotteiden määrä eri happi-rauta moolisuhteilla. [26]

#### 4. KOKEELLISEN OSUUDEN TUTKIMUSTEN SUORITUS

##### Koe 1.

Ensimmäisessä kokeessa tehtiin lämpöanalyysi puristetuille eksotermisille seoksille. Seosta punnittiin 2,5 g. Sen komponentit olivat Fe, H<sub>2</sub>O, aktiivihiili ja NaCl:n vesiliuos (suhde: 1:1,5:1:0,03) [27]. Näytteet valmistettiin inertissä atmosfäärissä [28]. Seokset puristettiin pelletteihin, joiden halkaisija oli 25 mm ja paksuus 3 mm. Nämä suljettiin kahden polyeteeni kalvon väliin, joista toiseen tehtiin reikiä aikaansaamaan rajoitettu ilman pääsy (Kuva 17, a). Näytteet säilöttiin lämpösaumattuihin polyeteenipusseihin, jottei hapettumista tapahdu (Kuva 17, b). Kun lämpötila pussin sisällä tasoittui, niin pussi avattiin ja hapettuminen alkoi. Lämpötilaa seurattiin lämpötila-anturilla, jonka termoparin muodostivat kupari ja konstantaani (Kuva 17, 9). Lämpökäyrät tallennettiin käyttäen F-116 kuvakompensaatio vahvistinta (F-116 photocompensation amplifier) ja KSP-4 tallennuspotentiometriä (KSP-4 recording potentiometer). Hapettuminen tapahtui ilmakehässä. [27]



**Kuva 17.** Näyte (a): 1. rei'itetty kalvo, 2. lämpösaumattu liitos, 3. jatkuva kalvo, 4. eksotermisen seos. Polyeteenipussi (b): 5. kuori, 6. isoterminen eriste, 7. näytteen pidike, 8. näyte, 9. lämpötila-anturi. [27]

##### Koe 2

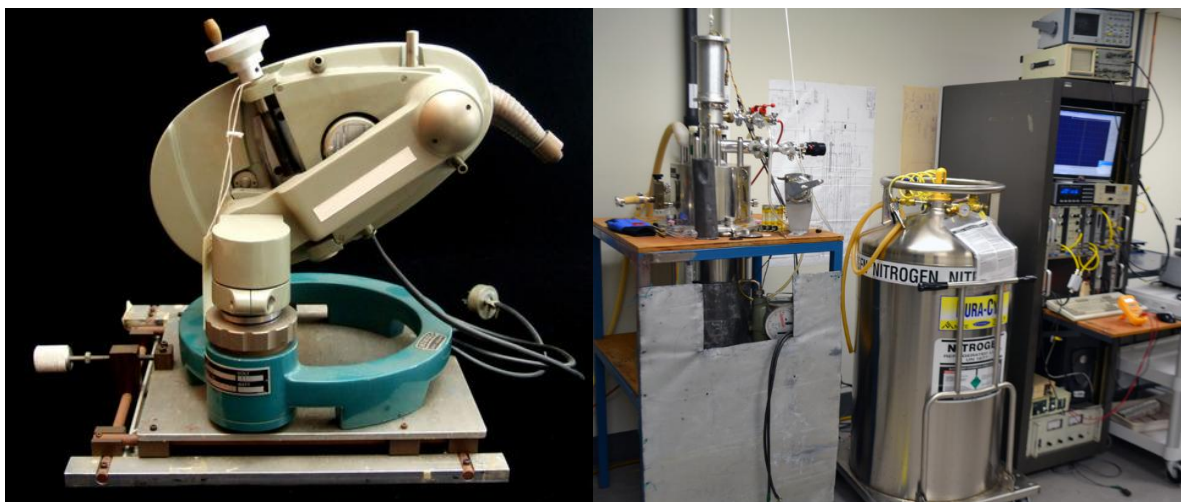
Toisessa kokeessa tehtiin kvantitatiivinen analyysi kokeesta 1 käyttäen röntgendiffraktiota [27]. Menetelmä perustuu sähkömagneettisen säteilyn aaltoluonteeseen ja jaksollisesta hilarakenteesta heijastuvien tasoaaltojen interferenssiin. Siinä röntgensäteily diffraktoituu



kiteestä ja saadaan selvitettyä atomitason järjestys ja aineiden määrät. [29] XRD- laitteena käytettiin Guinier-de Wolff kameraa ( $\text{FeK}_\alpha$ - säteily, Ge sisäinen standardi). Näytteet suljettiin happea sitoviin soluihin ja kammio täytettiin tyellä. Tällöin näytteiden otto oli mahdollista hapettumisen aikana. [27]

### Koe 3

Kokeessa 3 tehtiin lisää kvantitatiivista tutkimusta ensimmäisen kokeen näytteille eri ajanhetkillä. Tutkimukset tehtiin Mössbauer spektroskoopilla. [27] Menetelmä perustuu Mössbauerin ilmiöön, joka on kahden samanlaisen atomiytimen välistä rekyylitöntä gammakvantin emissiota ja absorptiota [30]. Mössbauer mittaukset tehtiin tarkasti kalibroidulla spektroskoopilla 78 K:n ja 300 K:n välillä. Gammalähteen nopeus vakautettiin ja mitattiin laserinterferometrillä, jonka tarkkuus oli 1 mm/s. Tarkkuuteen ei vaikuttanut mittauksen kesto tai lämpötilan vaihtelu. Gammalähteenä käytettiin kromi-suojattua  $^{57}\text{Co}$ :a. Näytteitä hapetettiin eri aika. Tämän jälkeen ne upotettiin parafiinivahaa sisältävään inertin ilmakehän omaavaan astiaan. Vaha sulii ja teki astiasta ilmatiiviin ja esti hapettumisen. Tämän jälkeen näytteet analysoitiin. [27]



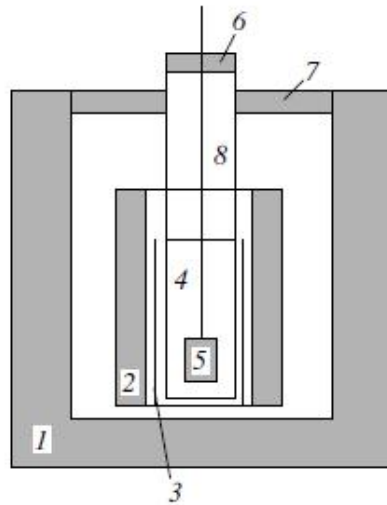
**Kuvat 18. ja 19.** Vas. Guinier-de Wolff kamera ja oik. Mössbauer-laitteisto. [31], [32]

## Koe 4

Neljännessä kokeessa tutkittiin natriumkloridin määrän vaikutusta Fe-aktiivihiili-systeemin lämmöntuottoon. Lisäksi mitattiin Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub> + vermikuliitti- systeemin tuottamaa lämpöenergiaa. Raudan, aktiivihiilen, vermikuliitin ja veden suhteet olivat 72:15:3:10. Samalla tutkittiin, kuinka kuitukankaan polymeeri matriisi (akryylinitriili-metyyliakrylaattikopolymeeri) toimii suojakäteenä. Seokset käärittiin kuitukankaaseen, joka toimii lämpöpusseissa olevana suojakäteenä ja mahdollistaa hapettumisen. Näytteisiin ruiskutettiin NaCl- vesiliuosta ja laitettiin ilmatiiviiseen pussiin. Lämpötila mitattiin Hewlett-Packardin kvartsilämpömittarilla, joka kalibroitiin mittaamalla tislattun veden entalpian nousua, kun sitä kuumennettiin sähkölämmittimellä. Tämän jälkeen näyte asetettiin lämpötilan mittauskennoon ja pussi poistettiin, jolloin hapettuminen alkoi. Näytteille tehtiin myös XRD ja Mössbauer analyysit vastaavasti kuin kokeelle 1. Alkulämpötilat olivat 20-22 °C ja kokeiden kestot 5-24 tuntia. [33]

Lämmittimen tuottama lämpöenergia Q (8 tunnin ajalta) oli määritelty Jouleina (25920 J). Sitä verrattiin veden entalpian muutokseen, kun lämmitys tapahtui raudan hapetusreaktiolla. Oletettiin, että lämmittimen tuottama lämpöenergia on verrannollinen näytteestä saatuaan lämpöenergiaan, niin pystyttiin laskemaan lämpöenergiat näytteiden reaktioille kaavalla 13. [33]

$$\Delta H = \int_{T_2}^{T_1} C_p dT \quad (13)$$



**Kuva 20.** Lämpötilan mittauskenno, 1. lämpöeriste polyuretaanivaaho, 2. näyte, 3. sähkölämmitin, 4. tislattu vesi, 5. Hewlett-Packardin kvartsilämpömittari, 6. lämpöeristekansi, 7. ilmaa läpi päästävä kalvo, 8. Lasiputki. [33]

#### Koe 5

Viidennessä kokeessa tutkittiin vermikuliitin, silikageelin (KSK), zeoliitin (NAI-785) ja SKT aktiivihiilen huokoisuutta sekä niiden kykyä adsoroida ja desoroida vesihöyryä. Huokoisuuden määrittämiseen käytettiin elohopea-porosimetriaa. Vesihöyryn adsorptiota veden sijojiin tutkittiin gravimetrillä. Näytteitä altistettiin vesihöyrylle huoneen lämpötilassa ja normaalipaineessa. Veden desorptiota tutkittiin lämmittämällä näytettä 200 °C:seen Q-1000 termoanalyysi laitteistolla. Lämpötilan nousu oli 2.5 °C:ta minuutissa. [34]

## 5. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

### 5.1 Pourbaix

Kuvan 4 Pourbaix- diagrammista nähdään, että aktiivialueella erittäin happamissa olosuhteissa raudan hapettuminen on käynnistynyt, mutta kiinteää ruostetta ei synny, vaan rauta liukenee ioneina. PH:ta kasvattamalla päästään passiiviselle alueelle, jolloin haluttu lopputuote

ja lämpöenergia saavutetaan (kaava 12). Valitaan tarkasteltavaksi kohdaksi neutraali pH arvo. Tällöin Pourbaix- diagrammista voidaan lukea, että tasapainopotentiaalin arvo pitää olla enemmän kuin  $-0,1V$ , jotta saavutetaan passiivialue. Hapen määrällä pystytään nostamaan potentiaalin arvoa tarvittaessa. Magnetiitin muodostumista pitää välttää, koska se muodostaa raudan pinnalle suojaavan kalvon. Sitä muodostuu emäksisissä olosuhteissa (diagrammissa musta alue  $pH = 8-16$ ). Hematiittikalvo ( $Fe_2O_3$ , oranssi alue) on hapetta läpäisevää, eikä lopeta hapettumisreaktiota, joten sen muodostuminen ei häiritse reaktion jatkumista. Pourbaix- diagrammin valkoisen alueen ja oranssin alueen yhtymiskohta on optimaalinen hapettumiselle, koska silloin muodostuu sekä ioneja hapettumisen jatkumiselle, että reaktiotuotetta  $Fe_2O_3$ .



### 5.2 Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>- systeemin laskettu osuus [27]

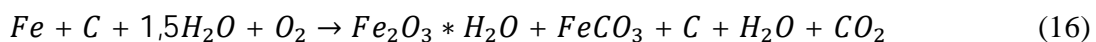
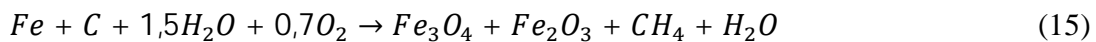
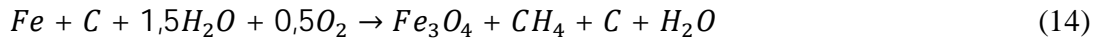
Taulukossa V on esitetty Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>- systeemin laskettu lämmön tuotto, reaktiotuotteiden koostumus sekä määrät eri lämpötiloissa, kun kasvatetaan hapen mooliosuutta suhteessa rautaan [27]. Lämpötilassa 25 °C lämpömäärä kasvaa n. 200 J/g:sta 3800 J/g:aan, kun hapen määrä suhteessa rautaan kasvaa 0,05:stä 0,78:aan. Reaktiotuotteena syntyy vetyä kaikilla muilla happiosuuksilla paitsi suurimmalla (1,22). Tällöin lämpömäärä pienenee arvoon 3350 J/g. Lisäksi pääreaktiotuotteena ei ole enää magnetiitti vaan vesipitoisia ferrihydroksideja,  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ . Niiden stabiilisuus kasvaa järjestyksessä  $Fe(OH)_3 < \text{hematiitti} < \text{hydrohematiitti} < \text{limoniitti} < \text{götiitti}$ , kun n- arvo kasvaa 0,1:stä 3:een. Götiitti ( $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ) on päätuote, kun hapettuminen tapahtuu kosteassa ilmassa. [27]

**Taulukko V.** Fe-H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>- systeemin lämpömäärät ym. hapen määrän kasvaessa [27].

Initial composition	Components of the equilibrium mixture	Concentration, mol/kg			
		298 K	313 K	323 K	333 K
Fe + 1.5H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	15.88	15.88	15.89	15.90
	H <sub>2</sub> O (g)	0.528	1.29	2.28	2.70
	H <sub>2</sub> O (l)	2.17	1.41	0.425	0
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	3.97	3.97	3.97	3.97
	Q, J/g	-144.1	-196.1	-250.1	-281.6
Fe + 1.5H <sub>2</sub> O + 0.05O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	14.42	14.42	14.43	14.44
	H <sub>2</sub> O (g)	0.479	1.17	2.06	3.65
	H <sub>2</sub> O (l)	3.34	2.65	1.75	0.168
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	3.90	3.90	3.90	3.90
	Q, J/g	194.8	145.8	94.7	14.7
Fe + 1.5H <sub>2</sub> O + 0.25O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	9.06	9.06	9.07	9.08
	H <sub>2</sub> O (g)	0.301	0.734	1.298	2.290
	H <sub>2</sub> O (l)	7.601	7.168	6.605	5.608
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	3.625	3.625	3.825	3.625
	Q, J/g	1433.0	1393.2	1355.0	1249.9
Fe + 1.5H <sub>2</sub> O + 0.5O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	3.335	3.335	3.336	3.337
	H <sub>2</sub> O (g)	0.111	0.270	0.478	0.845
	H <sub>2</sub> O (l)	12.162	12.003	11.795	11.420
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	3.335	3.335	3.335	3.335
	Q, J/g	2757.4	2727.7	2703.4	2672.4
Fe + 1.5H <sub>2</sub> O + 0.78O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	0.275	0.275	0.276	0.276
	H <sub>2</sub> O (g)	0.0092	0.0223	0.0394	0.0698
	H <sub>2</sub> O (l)	14.31	14.31	14.28	14.25
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	4.591	4.591	4.591	4.591
	Q, J/g	3784.0	3759.3	3745.5	3725.3
Fe + 1.5H <sub>2</sub> O + 1.22O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	3.821	3.821	3.821	3.822
	H <sub>2</sub> O (g)	0.127	0.310	0.547	0.968
	H <sub>2</sub> O (l)	12.557	12.374	12.137	11.716
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	4.065	4.065	4.065	4.065
	Q, J/g	3345.7	3315.1	3293.2	3232.2

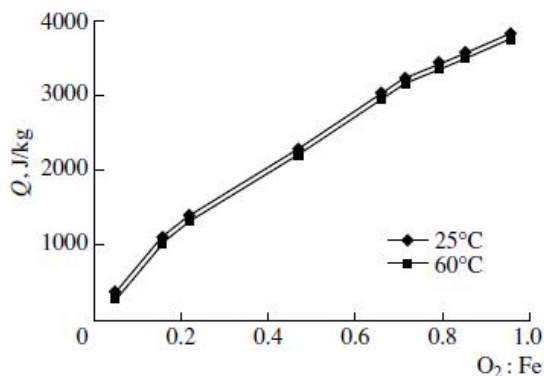
### 5.3 Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub>- systeemin laskettu osuus [27]

Systeemissä tapahtuvat kokonaisreaktiot eri happipitoisuuksilla ovat termodynaamisten laskelmien mukaan seuraavat [27]:



Taulukossa VI on esitetty Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub>- systeemin lasketut reaktiotuotteet sekä niiden määrät ja reaktiosta vapautuva lämpömäärä samalla tavalla kuin edellä. Moolisuhteet: Fe:H<sub>2</sub>O:C:NaCl=1:1,5:1:0,03. Huomataan, että aktiivihiili vaikuttaa reaktiotuotteiden koostumukseen. Kaasufaasi koostuu metaanista, vedystä, hiilidioksidista ja vesihöyrystä. Kun edellisessä systeemissä kaasufaasi oli pääosin vetyä ja vesihöyryä. Hapen suhteen ollessa 0,05-0,66 pääreaktiotuote on magnetiitti. Moolisuhteen ollessa 0,71 muodostuu sekä Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> että Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja vedyn muodostuminen loppuu. Suuremmilla happipitoisuuksilla syntyy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:n lisäksi sideriittiä FeCO<sub>3</sub>. Lämpömäärät ovat lähes samat näiden kahden systeemin välillä, kun happiosuus on sama. Eli hiili vaikuttaa vain reaktiotuotteisiin ja NaCl nopeuttaa reaktiota, mutta ei lisää lämpömäärää. [27]

Taulukon VI kokonaislämpöenergiat Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub>- systeemissä on koottu kuvaan 21. Hapen osuuden kasvaessa 0,05:stä 0,95:een kasvaa lämpöenergia 400 J/g:sta 3800 J/g:aan. Laskettujen arvojen perusteella lämpötilalla on pieni merkitys lämpöenergian tuottoon. [27]



**Kuva 21.** Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub>- systeemin lämpöenergian tuotto 25 °C:ssa ja 60 °C:ssa [27].

Taulukko VI. Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub>- systeemin lämpömäärät yms. hapen määrän kasvaessa [27].

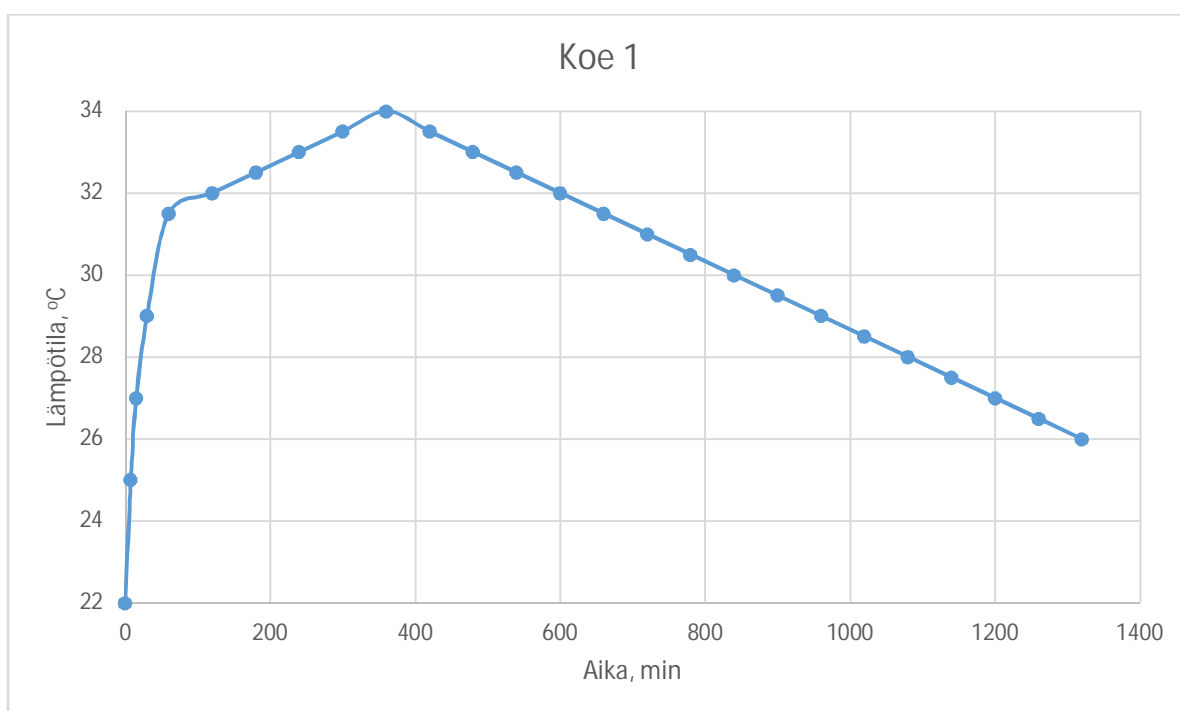
O <sub>2</sub> : Fe	Components of the equilibrium mixture	Concentration, mol/kg			
		298 K	313 K	323 K	333 K
0.05	H <sub>2</sub> O	0.224	0.545	0.963	1.706
	CH <sub>4</sub>	6.724	6.724	6.725	6.729
	H <sub>2</sub>	0.256 × 10 <sup>-3</sup>	0.541 × 10 <sup>-3</sup>	0.871 × 10 <sup>-3</sup>	0.139 × 10 <sup>-3</sup>
	CO <sub>2</sub>	0.534 × 10 <sup>-4</sup>	0.427 × 10 <sup>-3</sup>	0.160 × 10 <sup>-3</sup>	0.594 × 10 <sup>-3</sup>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	100	100	100	100
	Q, J/g	389.6	361.2	312.2	291.3
0.16	H <sub>2</sub> O	0.162	0.396	0.699	1.238
	CH <sub>4</sub>	4.880	4.881	4.882	4.884
	H <sub>2</sub>	0.186 × 10 <sup>-3</sup>	0.392 × 10 <sup>-3</sup>	0.632 × 10 <sup>-3</sup>	0.101 × 10 <sup>-2</sup>
	CO <sub>2</sub>	0.388 × 10 <sup>-4</sup>	0.310 × 10 <sup>-3</sup>	0.116 × 10 <sup>-2</sup>	0.431 × 10 <sup>-2</sup>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	100	100	100	100
	Q, J/g	1126.5	1099.3	1075.1	1040.8
0.22	H <sub>2</sub> O	0.140	0.340	0.601	1.064
	CH <sub>4</sub>	4.196	4.196	4.197	4.199
	H <sub>2</sub>	0.160 × 10 <sup>-3</sup>	0.337 × 10 <sup>-3</sup>	0.543 × 10 <sup>-3</sup>	0.869 × 10 <sup>-3</sup>
	CO <sub>2</sub>	0.333 × 10 <sup>-4</sup>	0.226 × 10 <sup>-3</sup>	0.990 × 10 <sup>-3</sup>	0.371 × 10 <sup>-2</sup>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	100	100	100	100
	Q, J/g	1399.5	1373.5	1350.1	1334.6
0.47	H <sub>2</sub> O	0.560 × 10 <sup>-1</sup>	0.136	0.241	0.315
	CH <sub>4</sub>	1.683	1.684	1.685	1.686
	H <sub>2</sub>	0.641 × 10 <sup>-4</sup>	0.135 × 10 <sup>-3</sup>	0.218 × 10 <sup>-3</sup>	310 × 10 <sup>-3</sup>
	CO <sub>2</sub>	0.134 × 10 <sup>-3</sup>	0.107 × 10 <sup>-3</sup>	0.400 × 10 <sup>-3</sup>	0.750 × 10 <sup>-3</sup>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	100	100	100	100
	Q, J/g	2317.0	2297.7	2275.6	2256.4
0.66	H <sub>2</sub> O	0.746 × 10 <sup>-3</sup>	0.182 × 10 <sup>-2</sup>	0.321 × 10 <sup>-2</sup>	0.569 × 10 <sup>-2</sup>
	CH <sub>4</sub>	0.224 × 10 <sup>-1</sup>	0.224 × 10 <sup>-1</sup>	0.225 × 10 <sup>-1</sup>	0.226 × 10 <sup>-1</sup>
	H <sub>2</sub>	0.854 × 10 <sup>-6</sup>	0.180 × 10 <sup>-5</sup>	0.240 × 10 <sup>-5</sup>	0.464 × 10 <sup>-5</sup>
	CO <sub>2</sub>	0.178 × 10 <sup>-6</sup>	0.142 × 10 <sup>-6</sup>	0.534 × 10 <sup>-5</sup>	0.193 × 10 <sup>-4</sup>
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	100	100	100	100
	Q, J/g	3063.9	3045.1	3030.1	3015.1
0.71	H <sub>2</sub> O	0.208 × 10 <sup>-4</sup>	0.416 × 10 <sup>-4</sup>	0.103 × 10 <sup>-3</sup>	0.271 × 10 <sup>-3</sup>
	CH <sub>4</sub>	0.735 × 10 <sup>-6</sup>	0.928 × 10 <sup>-6</sup>	0.127 × 10 <sup>-5</sup>	0.225 × 10 <sup>-5</sup>
	CO <sub>2</sub>	0.423 × 10 <sup>-5</sup>	0.469 × 10 <sup>-4</sup>	0.971 × 10 <sup>-4</sup>	0.447 × 10 <sup>-3</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	2.967	2.966	2.965	2.964
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	0.745	0.745	0.746	0.747
	Q, J/g	3268.8	3254.1	3231.6	3216.5
0.79*	H <sub>2</sub> O	0.703 × 10 <sup>-5</sup>			
	CH <sub>4</sub>	0.455 × 10 <sup>-7</sup>			
	CO <sub>2</sub>	0.779 × 10 <sup>-5</sup>			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	3.821			
	FeCO <sub>3</sub> (s)	0.4332			
	Q, J/g	3455.7			
0.85*	H <sub>2</sub> O	0.692 × 10 <sup>-5</sup>			
	CH <sub>4</sub>	0.448 × 10 <sup>-7</sup>			
	CO <sub>2</sub>	0.767 × 10 <sup>-5</sup>			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	3.407			
	FeCO <sub>3</sub> (s)	1.093			
	Q, J/g	3608.6			
0.95	H <sub>2</sub> O	0.203 × 10 <sup>-4</sup>	0.756 × 10 <sup>-4</sup>	0.135 × 10 <sup>-3</sup>	0.141 × 10 <sup>-2</sup>
	CH <sub>4</sub>	0.131 × 10 <sup>-6</sup>	0.345 × 10 <sup>-6</sup>	0.596 × 10 <sup>-6</sup>	0.549 × 10 <sup>-5</sup>
	CO <sub>2</sub>	0.225 × 10 <sup>-4</sup>	0.869 × 10 <sup>-4</sup>	0.353 × 10 <sup>-3</sup>	0.497 × 10 <sup>-2</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	2.839	2.840	2.840	2.842
	FeCO <sub>3</sub> (s)	2.044	2.044	2.043	2.037
	Q, J/g	3870.7	3850.2	3836.8	3815.5

\* Calculations for 298 K.

#### 5.4 $Fe-H_2O-C-NaCl-O_2$ - systeemin kokeellinen osuus [27]

##### Kokeen 1 tuloksia

Lämmöntuotannon nousu oli 6 tuntia ja kesto 20-24 tuntia (Kuva 22), jolloin kaikki rauta oli reagoanut. Tämä havaitaan myös XRD- ja Mössbauer- analyysien tuloksista (kuvat 23 ja 24). Alussa lämmöntuotannon kasvu oli nopeaa. [27]



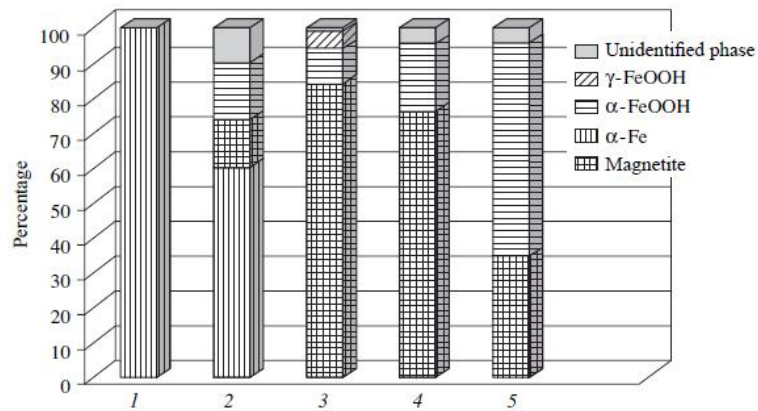
**Kuva 22.** Lämpötilan muutos kokeen 1 aikana. [27]

##### Kokeen 2 tuloksia

Toisessa ja kolmannessa kokeessa käytettiin XRD:tä (Kuva 23) ja Mössbauer- spektroskooppia (Kuva 24), joilla tehtiin näytteiden kvantitatiivinen tutkimus. Kuvasta 23 nähdään, että päätuote 20 tunnin hapettumiselle oli magnetiitti. Tämän jälkeen muodostui götiittiä eli  $\alpha$ -FeOOH. Se on tutkitun systeemin stabiilein yhdiste. Götiitin muodostuminen (Kaava 17) on paljon pidempi hapetusvaihe. Tämä on ominaista olennaisesti vähentyneen lämmön vapautumisen avulla. [27]



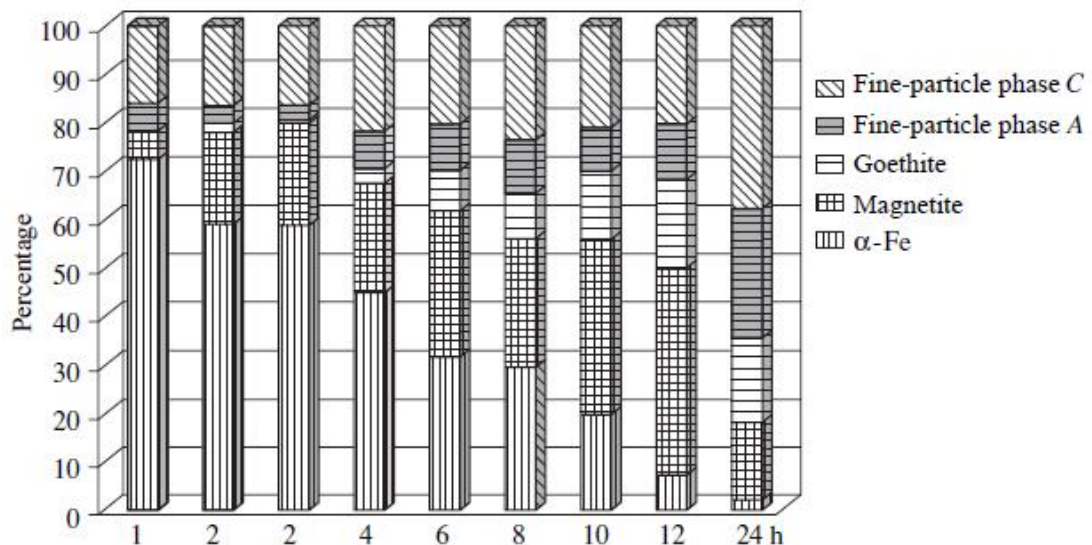




**Kuva 23.** Koe 2: XRD dataa 720 tunnin jatkuva hapettuminen. 1=0h, 2=4h, 3=20h, 4=92h ja 5=720h. [27]

Kokeen 3 tuloksia

Kuvassa 24 on esitetty raudan hapettuminen 24 tunnin ajalta ilmakehässä. Mittaukset tehty mössbauer- spektroskoopilla. Huomataan, että data samankaltaista kuin edellä XRD:ssä. Ensin muodostuu magnetiittia ja tämän jälkeen se reagoi götiitiksi. Mössbauer-spektroskooppi tunnistaa paremmin monikomponenttiset seokset, jonka vuoksi nähdään myös hienojakoiset oksidifaasit. XRD:ssä päällekkäiset heijastukset estävät tämän. [27]



**Kuva 24.** Koe 3: Mössbauer- spektroskoopin tuloksia 24 tunnin jatkuvalta hapettumis jaksolta [27].

Tässä kappaleessa on esitelty Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub>- systeemin laskennallisen osan ja kokeiden 1-3 tuloksien yhtäläisyyksiä. Näiden kahden eri osuuden tietoja yhdistelemällä on päätelty reaktiossa vapautuva lämpömäärä ja reaktiotuotteet.

Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub>- systeemin kokeellisen osan perusteella todennäköisimmät raudan hapettumisreaktion päätuotteet olivat magnetiitti (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ja götiitti eli Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O ( $\alpha$ -FeOOH) (Kuva 24). Taulukossa VI näitä reaktiotuotteita esiintyy happi- rauta- moolisuhteen ollessa 0,71. Systeemistä vapautuva laskettu lämpömäärä olisi tällöin n. 3300 J/g (25 °C). Tällöin muut reaktiotuotteet olisivat laskennan mukaan H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> ja CO<sub>2</sub>. [27]

Kuvan 22 mukaan reaktion alussa lämmöntuotanto kasvoi (0-6 tuntia). Huomataan, että reaktiotuotteena syntyi pääasiassa magnetiittia (Kuva 24, 0-6 tuntia). Tästä seurasi hitaampi lämmönvapautuminen, joka vähitellen pieneni. Tällöin götiitin ( $\alpha$ -FeOOH) ja hienojakoisten oksidifaasien määrä kasvoi (Kuvat 22 ja 24, 6-24 tuntia). [27], [35]

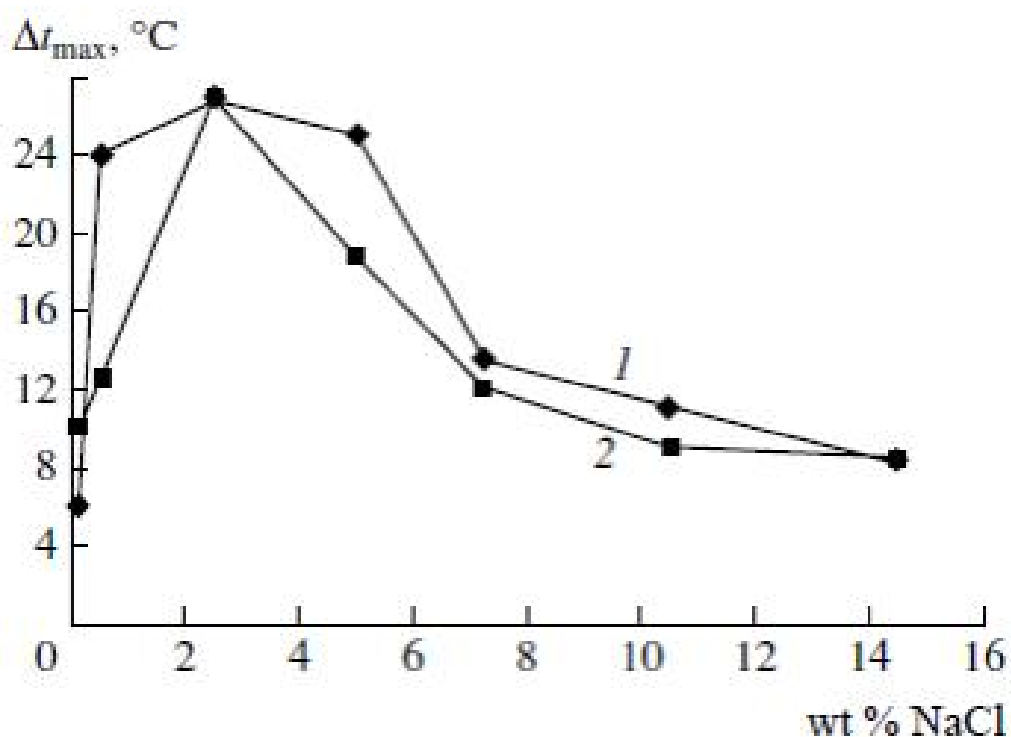
#### Kokeen 4 tuloksia

Neljänsien kokeiden tuloksien perusteella raudan hapettuminen kuitukankaassa, ja vermikuliitin läsnäollessa toimien veden sitojana, on samankaltainen kuin Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub>- systeemissä. Molemmissa tapauksissa reaktiotuotteena syntyi pääasiassa magnetiittia ja hienojakoisia rautaoksidgeja. Kokeessa 4 ei kuitenkaan havaittu götiitin muodostumista. [33]

Rauta-aktiivihiili- systeemissä natriumkloridin määrä vaihteli ruiskutettavassa vesiliuoksessa 0,1-14,5 m-%. Näytteet sisälsivät 82,6 m-% rautaa ja 17,4 m-% aktiivihiiltä (SKT). Taulukkoon VI on koottu natriumkloridin määrän vaikutus reaktion maksimi lämpötilan muutokseen ( $\Delta t_{\max}$ ) ja siihen kuluvaan aikaan ( $\tau_{\Delta t_{\max}}$ ). Korkein lämpötilan muutos saavutettiin NaCl pitoisuuden ollessa 0,5-5 m-% liuoksessa. Nopein lämmitys aika saavutettiin pitoisuudella 7.25-14.5, mutta lämpötilan muutos oli vain n. 10 °C:a. Pienemmillä pitoisuuksilla <0,5 lämpötilan muutos oli pientä ja siihen kuluva aika pitkä. Kuvassa 25 nähdään kahden näytteen (39 ja 40) lämpötilan muutos NaCl:n pitoisuuden funktiona. [33]

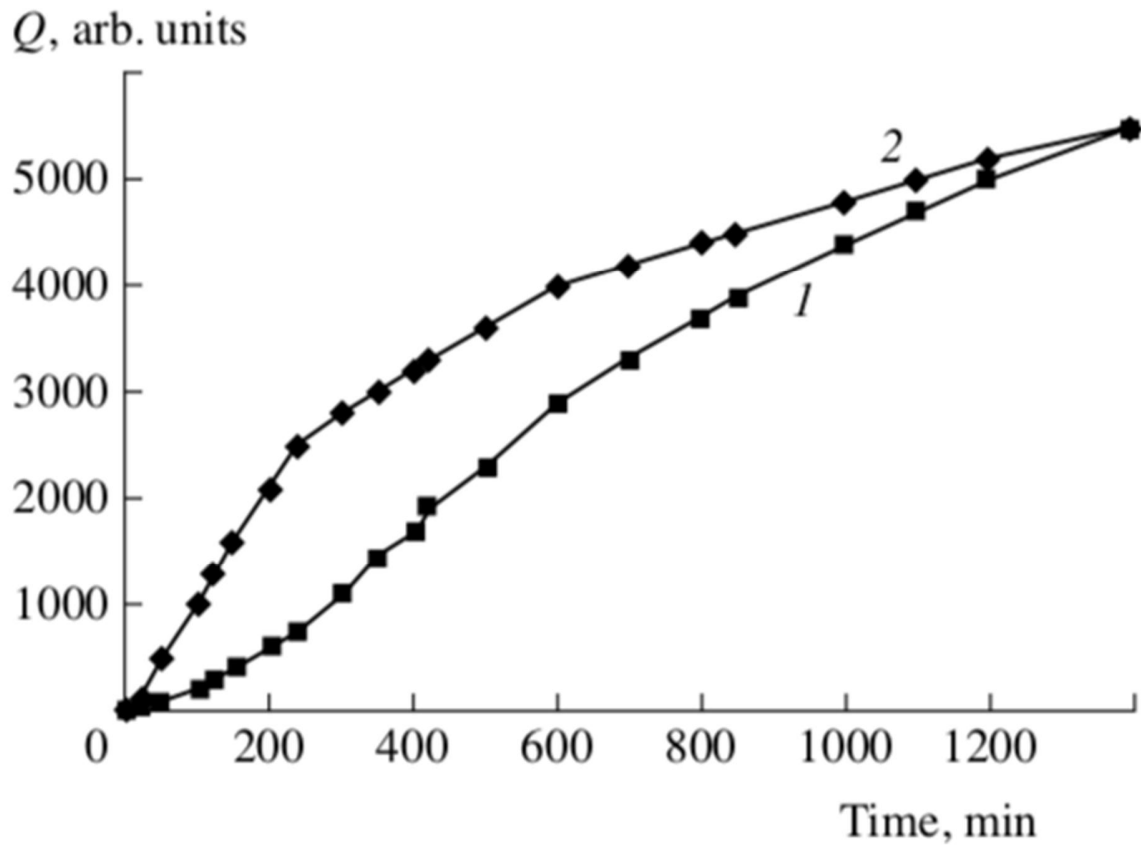
Taulukko VII. Natriumkloridin vaikutus hapettumisreaktioon. [33]

wt % NaCl	$\Delta t_{\max}$ , °C		$\Delta t_{\max}$ , °C/ $\tau_{\Delta t_{\max}}$ , min	
	sample 35	sample 36	sample 39	sample 40
0.1			6.0/200	10.0/217
0.5			24.0/150	12.5/127
2.5			27.2/122	27.0/100
5.0	20.7	23.2	25.0/117	18.8/105
7.25			13.5/112	12.0/77
10.5			11.0/77	9.5/70
14.5	15.6	10.9	8.3/55	8.5/50



Kuva 25. Koe 4: Natriumkloridin vaikutus maksimi lämpötilan muutokseen (1. näyte 39 ja 2. näyte 40). [33]

Kuvasta 26 nähdään, että eri aktiivihiilillä ei ole suurta eroa tuotettuun lämpömäärään. Lämpömäärän suuruus riippuu suurimmaksi osaksi näytteessä olevan raudan määrästä. [33]



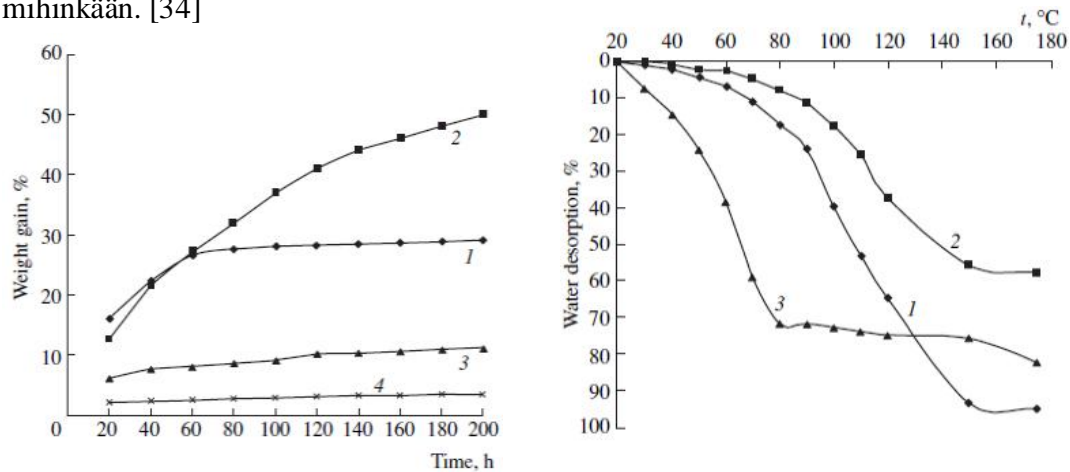
**Kuva 26.** Koe 4: Fe-H<sub>2</sub>O-C-NaCl-O<sub>2</sub> + vermikuliitti- systeemin mitattuja lämpömääriä kahdella eri aktiivihiilellä 1. KBB ja 2. SKT. [33]

### 5.5 Veden sitojien kokeet [34]

#### Kokeen 5 tuloksia

Huokoisten tilavuudet eri veden sitojissa: vermikuliitti  $(1,1-1,3) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$ , silikageeli  $1,98 \text{ cm}^3/\text{g}$ , zeoliitti  $1,41 \text{ cm}^3/\text{g}$  ja aktiivihiili  $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Silikageelillä suurin pinta-ala huokoisissa. Tuloksista huomataan, että sillä on suurin veden adsorptio- ja säilytyskyky. [34]

Hiilellä on keskeinen rooli raudan hapettumisreaktion alku vaiheessa. Sen suuri spesifinen pinta-ala ja huokoisuus varmistavat nopean veden sitoutumisen ja mahdollistavat nopean desorption, jolloin hapettuminen alkaa ja tuotetaan lämpöenergiaa. Vermikuliitti sitoo itseensä myös vettä, jolloin sen kerrostunut rakenne laajenee. Sen desorptio on kuitenkin hitaampaa. Tämän avulla vermikuliitti mahdollistaa pitkän veden keston ja lämmöntuoton. Hiilen puuttuessa hapettuminen alkaa hitaammin ja lämmöntuotto on pienempi. Puuttuminen aiheuttaa myös komponenttien sekoitus vaiheessa reaktion alkamisen, koska vesi ei ehdi sitoutumaan mihinkään. [34]



**Kuva 27.** (1) aktiivihiilen (SKT), (2) silikageelin, (3) vermikuliitin ja (4) zeoliitin veden sitomiskyky (vasemmalla) ja desorptiokyky (oikealla). Desorptiossa vermikuliitilla samanlainen käyttäytyminen kuin silikageelillä. [34]

## 6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli tutkia raudan hapettumisreaktiota ja oppia kontrolloimaan siitä vapautuvaa lämpöenergiaa, erityisesti säätämällä NaCl:n, aktiivihiilen ja raudan määriä. Tavoitteena oli luoda tällä reaktiolla lämpöenergiaa turvallisesti, pitkäkestoisesti ja siten, että lämpötila nousee nopeasti ruumiinlämpötilaan ja pysyy siinä koko reaktion ajan.

Lisäksi tutkittiin muita reaktioon vaikuttavia aineita markkinoilla olevien lämpöpakkausten avulla. Pääkomponentit pakkauksissa ovat rauta, vesi, aktiivihiili ja NaCl. Lisäksi pakkaukset sisältävät eri aineita, joilla on hyvä veden adsorptio- ja hidas desorptiokyky esimerkiksi vermikuliitti. Jotkin pakkaukset sisälsivät myös vedyn kontrolloijan, sillä reaktion aikana saattaa syntyä pieniä määriä vetyä. Vedyn syntymisen riski kasvaa silloin, kun reaktio ei saa tarpeeksi happea suhteessa raudan määrään. ThermaCare tuotemerkin lämpöpakkaukset ovat tarkoitettu suoraan iholle vaatteiden alle. Tämä saattaa vaikeuttaa hapen saantia ja siksi he lisäävätkin tuotteisiinsa natriumtiosulfaattia, joka kontrolloi vedyn tuottoa.

Raudan hapettumisen mahdollistavat happi ja vesi (elektrolyytti). Lämpöpakkauksessa oleva rauta reagoi niin kauan kuin vettä riittää eli veden määrällä vaikutetaan suoraan reaktion keston. Sitä haihtuu koko ajan lämpötilan kasvaessa ja tämä pitää ottaa huomioon. Tämän takia pakkaukset sisältävät veden sitoja. Vermikuliitti on hyvin yleinen markkinoilla olevissa lämpöpakkausissa, koska sillä on todella hyvä veden säilytyskyky. Lisäksi vermikuliitti toimii pakkauksissa eristeenä. Se ei kuitenkaan pysty sitomaan itseensä kuin n. 10 % vettä. Esimerkiksi silikageelillä kyseinen määrä on yli 50 %. Veden määrän lisäämiseksi lämpöpakkauksissa käytetään aktiivihiiltä. Se pystyy n. 30 %:n veden sitomiseen (SKT). Tällöin vesimäärä saadaan levitettyä paremmin raudan käyttöön ja lämpöenergian tuotto on tasaisempaa. Aktiivihiilen huokoisten tilavuus (aktiivi pinta-ala) vaikuttaa suoraan lämpöenergian tuottoon, lukuun ottamatta muutamia poikkeuksia. Poikkeukset saattavat johtua pH:n vaihtelusta eri aktiivihiilillä. Aktiivihiilellä vaikutetaan myös reaktiotuotteisiin. Esimerkiksi aktiivihiilen lisäys vähentää vedyn muodostumista. Happi- rauta moolisuhteen ollessa 0,71 vetyä ei enää muodostu, mutta ilman aktiivihiiltä vetyä muodostuu vielä suhteen ollessa 0,78.

Raudan hapettuminen vaatii happea. Lämpöpakkauksen kääreen ilman läpäisevyys on tärkeässä roolissa reaktion kontrolloimisessa. Varsinkin, jos tuote on tarkoitettu käytettäväksi suoraan iholle vaatteiden alle. Ilmakehässä pakkaus ei saa niin paljoa happea, että se kuumentuisi liikaa ja aiheuttaisi palovammoja. Paine ei myöskään vaikuta niin paljoa lämpötilaan, että pakkaus polttaisi, vaikka se olisi taskussa pienessä puristuksessa.

Raudan hapettumisen päätuotteet ovat magnetiitti  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ja götiitti  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ). Magnetiittia muodostuu reaktion alkuvaiheessa ja se hiljalleen hapettuu götiitiksi. Päätuotteet muodostavat oksidikalvon rautapartikkelin pinnalle ja hiljalleen estävät hapen reagoinnin raudan kanssa. Raudan partikkelin ollessa pieni (nanokoko) magnetiitin muodostuminen alkuvaiheessa on vähäisempää. Tällöin happi pääsee reagoimaan tehokkaammin raudan kanssa, koska silloin muodostuva götiitti-kalvo päästää happea paremmin lävitseen. Lisäksi, mitä pienempiä rautapartikkelit ovat, sitä enemmän on käytössä aktiivista pinta-alaa ja reaktio on kiivaampi.

$\text{NaCl}$  toimii reaktiossa katalyyttinä. Se nopeuttaa reaktiota huomattavasti, koska se tekee vedestä sähköjohtavaa, jolloin hapettuminen on nopeampaa. Kokeiden perusteella tehokkain hapettumisreaktio saadaan, kun  $\text{NaCl}$ :a on vedessä 0,5-5 m-%.

## 7. KIRJALLISUUSVIITTEET

- [1] Antila, Anna-Maija, Karppinen, Maarit, Leskelä, Markku, Mölsä, Heini & Pohjakallio, Maija, Sähkökemian ja korroosio, *Tekniikan kemia*, 10. painos, Helsinki, Edita Prima Oy, s. 177-213
- [2] R. M. Cornell, U. Schwermann, The Iron Oxides, WILEY-VCH & Co. KGaA, s. 2, Saatavissa: [http://epsc511.wustl.edu/IronOxide\\_reading.pdf](http://epsc511.wustl.edu/IronOxide_reading.pdf)
- [3] Atmospheric Oxygen, [www-sivu], Saatavissa: <https://www.learner.org/courses/envsci/unit/text.php?unit=1&secNum=6#oxidation>

- [4] Kapanen, J, 1995, Kiinteistön lämmitys- ja vesiputkistojen kunnossapito, Hakapaino Oy, Helsinki, s. 152
- [5] SKY (Suomen Korroosioyhdistys) 1988, Korroosiokäsikirja, Hangon Kirjapaino Oy, Hanko, s. 966
- [6] Rao, N.S, 2012, Corrosion control in chilled water pipes, Cooling India May/2012, s. 66–72.
- [7] MacDougall, B. & Graham, M.J, 2002, Growth and stability of passive films, Teoksessa: Marcus, F. (toim.), Corrosion mechanisms in theory and practice, 2. painos, Marcel Dekker, Basel, Sveitsi, s. 189–216.
- [8] Lu Yuan, Rongsheng Cai, Joon I. Jang, Wenhui Zhu, Chao Wang, Yiqian Wang ja Guangwen Zhou, Morphological transformation of hematite nanostructures during oxidation of iron, s. 4, Nanoscale, 2013, 5, 7581-7588, Saatavissa: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2013/NR/C3NR01669B>
- [9] E. Hazan, Y. Sadia, Y. Gelbstein, Characterization of AISI 4340 corrosion products using Raman spectroscopy, Elsevier, Vol. 74, September 2013, s. 414-418.
- [10] Aromaa, J. 2009. Korroosionestotekniikan perusteet, Helsinki University of Technology, 3. painos, Multiprint Espoo Oy, Espoo. 131 s.
- [11] Rauta E-pH (Pourbaix) Diagrammi. [www-sivu]. [viitattu 22.2.2018] Saatavissa: <https://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-iron.htm>
- [12] Raleigh, G., Rivard, R., Fabus, S., Air-activated chemical warming devices: Effects of oxygen and pressure, Undersea and Hyperbaric Medical Society, 2005, Inc 445, Saatavissa: <http://dspace.rubicon-foundation.org/xmlui/bitstream/handle/123456789/4062/16509287.pdf?sequence=1>
- [13] Michael J. Potter, VERMICULITE, U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS YEARBOOK, 2000, Saatavissa: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/vermiculite/710400.pdf>



- [14] 5,046,479, Akio Usui, Disposable body warmer, 1991, Saatavissa: <https://patentimages.storage.googleapis.com/4c/d0/9f/bf0696fd3d04ee/US5046479.pdf>
- [15] Petri Peltonen, Puujauhon käytön arviointi soratien pölynsidonnassa, Helsinki, 2003, Tiehallinto, Vaasan tiepiiri, Tiehallinnon selvityksiä 15/2003. 39 s. + liitt. 78 s. ISSN 1457-9871, ISBN 951-803-030-8, TIEH 3200804, Saatavissa: <https://julkaisut.liikennevirasto.fi/pdf/3200804.pdf>
- [16] Moritz A, HERRIQUES F. Studies of thermal injury: The relative importance of time and surface temperature in the causation of cutaneous burns, *Am J Pathol*, 1947, 23:695-720, Saatavissa: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1934304/pdf/amjpathol00502-0018.pdf>
- [17] ThermaCare, 2016-2018 Pfizer Consumer Healthcare, Saatavissa: [https://www.thermacare.com/faqs?title=&body\\_value=&tid=31](https://www.thermacare.com/faqs?title=&body_value=&tid=31)
- [18] Heat Factory, Copyright 2015 of Heat Factory USA, Saatavissa: <http://comforttech-heatfactory.com/faq/>
- [19] William A. Sands, Wendy L. Kimmel, Brittany R. Wurtz, Michael H. Stone, Jeni R. McNeal, Comparison of Commercially Available Disposable Chemical Hand and Foot Warmers, *Wilderness and Environmental Medicine*, 20, 33-38, 2009, Saatavissa: [http://www.wemjournal.org/article/S1080-6032\(09\)70081-X/pdf](http://www.wemjournal.org/article/S1080-6032(09)70081-X/pdf)
- [20] UniHeat, American Pioneer International, Saatavissa: <http://www.uniheatproducts.com/>
- [21] Grabber, © 2018 KOBAYASHI Consumer Products, LLC. All rights reserved, Saatavissa: <https://grabberwarmers.com/>
- [22] HotHands, © Copyright 2018 KOBAYASHI Consumer Products, LLC. All rights reserved, Saatavissa: <https://hothands.com/>
- [23] Mycoal, Copyright (C) 2015 Mycoal Corporation, All Rights Reserved, Saatavissa: <http://www.mycoal.co.jp/ENG/index.html>

- [24] Waiz Karim, Armin Kleibert, Urs Hartfelder, Ana Balan, Jens Gobrecht, Jeroen A. van Bokhoven & Yasin Ekinci, Size-dependent redox behavior of iron observed by in-situ single nanoparticle spectro-microscopy on well-defined model systems, *Scientific Reports* volume 6, Article number: 18818, 2016, Saatavissa: <https://www.nature.com/articles/srep18818>
- [25] SchoolWorkHelper, Effect of Sodium Chloride (NaCl) on Rust: Lab Explained, St. Rosemary Institution © 2010-2017, Saatavissa: <https://schoolworkhelper.net/effect-of-sodium-chloride-on-rust-lab-explained/>
- [26] N. F. Drobot, I. Z. Babievskaya, K. S. Gavrichev, N. A. Ovchinnikova, O. A. Noskova, and V. A. Krenev, Role of Activated Carbon in Chemical Interactions in the Fe–C–NaCl–H<sub>2</sub>O–O<sub>2</sub> Heat-Generating System, *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences*, 2001, Saatavissa: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1015431307781.pdf>
- [27] I. Z. Babievskaya, N. F. Drobot, K. S. Gavrichev, O. A. Noskova, V. A. Krenev, S. V. Korostin, and Yu. V. Permyakov, Phase Composition of the Products of Fe Oxidation in Fe + C + NaCl + H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> Exothermic Mixtures, *INORGANIC MATERIALS*, Vol. 38, No. 6, 2002, Saatavissa: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1015865519305.pdf>
- [28] Drobot, N.F., Noskova, O.A., Gavrichev, K.S., et al., Effect of the Physicochemical Properties of Activated Carbon on the Heat Release during Oxidation of Fe-Containing Mixtures, *Zh. Fiz. Khim.*, 2002, vol. 76, no.1, pp. 94–98.
- [29] B. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, International edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978, 1956
- [30] Royal Society of Chemistry, *Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, Saatavissa: <http://www.rsc.org/membership/networking/interestgroups/mossbauerspect/intropart1.asp>
- [31] Yale, Guinier de Wolf camera, model Y919, Delft, Holland, Saatavissa: <http://collections.peabody.yale.edu/search/Record/YPM-HSI-040590.A>

- [32] National Magnetic Field Laboratory, Mössbauer Spectrometer, Saatavissa: <https://nationalmaglab.org/user-facilities/emr/instruments-emr/mossbauer>
- [33] I. Z. Babievskaya, N. F. Drobot, K. S. Gavrichev, V. A. Krenev, R. K. Idiatulov, V. L. Tsiperman, S. V. Korostin, Yu. V. Permyakov, and A. A. Vishnev, Heat-Generating Composite Material: Fe Oxidation in Fibers of a Polymer Matrix, *INORGANIC MATERIALS*, Vol. 40, No. 1, 2004, s. 35-43, Saatavissa: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FB%3AINMA.0000012176.23817.c8.pdf>
- [34] I. Z. Babievskaya, K. S. Gavrichev, N. F. Drobot, O. A. Noskova, N. A. Ovchinnikova, A. E. Shubina, and V. A. Krenev, Effect of the Properties of the Water Sorbent on the Heat Generation in the Fe–C–NaCl–H<sub>2</sub>O System, *INORGANIC MATERIALS*, Vol. 43, No. 3, 2007, s. 292-295, Saatavissa: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1134%2FS0020168507030156.pdf>
- [35] I. Z. Babievskaya, K. S. Gavrichev, N. F. Drobot, A. E. Shubina, V. A. Krenev, S. V. Korostin and Yu. V. Permyakov, Controlled Oxidation of an Fe + C + NaCl + H<sub>2</sub>O Mixture: Phase Composition of Reaction Products and Dynamics of Heat Generation, *INORGANIC MATERIALS*, Vol. 39, No. 7, 2003, s. 696-700, Saatavissa: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1024583708239.pdf>