



Palonestodispersion tuotekehitys

Adele Viuhko

OPINNÄYTETYÖ
Huhtikuu 2023

Biotuote- ja prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Biotuote- ja prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

VIUHKO, ADELE:
Palonestodispersioiden tuotekehitys

Opinnäytetyö 64 sivua, joista liitteitä 5 sivua
Huhtikuu 2023

Opinnäytetyön toimeksiantaja on yritys, joka on keskittynyt valmistamaan ja kehittämään luontoystävällisempiä metsäpalonestoaineita. Opinnäytetyössä keskityttiin tutkimaan ja kehittämään erään palonestoaineen säilymisominaisuuksia. Kyseisen palonestoaineen kohdalla oli todettu ongelmaksi suolan ennen aikainen kiteytyminen.

Opinnäytetyön aiheena oli selvittää, millä suolan ja tartunta-aineen pitoisuuksilla saavutettaisiin paras säilyvyys. Tämän lisäksi tutkittiin, olisiko CMC:n käyttäminen tartunta-aineena MFC:n sijaan mahdollista ja tehtiin kartoitus potentiaalisimmista tartunta-ainevaihtoehtoista.

Opinnäytetyön kokeellisessa osiossa tutkittiin kolmen eri suolapitoisuuden sopivuutta käytettäväksi kyseisessä tuotteessa. Käytetty suola oli magnesiumsulfaatin anhydridi. Tämän lisäksi tutkittiin neljää eri tartunta-ainepitoisuutta kahdella eri tartunta-aineella, 10 % MFC:llä ja puhtaalla CMC:llä. Tartunta-ainetta sisältävien suspensioiden säilyvyyttä tutkittiin sekä kvalitatiivisesti että kvantitatiivisesti. Näistä parhaat testattiin 2 °C:n säilytyslämpötilassa. Tutkimukset toteutettiin vaa'oilla, viskositeetti-, pH-, lämpötila- ja sähkönjohtavuusmittareilla sekä silmämaisella havainnoinnilla.

Tutkimuksilla saatiin selville, että testatuista pitoisuuksista paras oli suolapitoisuudeltaan 39 m-%:n ja MFC-pastapitoisuudeltaan 2 m-%:n suspensio n. 22 °C:n lämpötilassa. Toinen lupaava suspensio oli CMC-pitoisuudeltaan 0,5 m-%:a ja suolapitoisuudeltaan 39 m-%:a, jolla todettiin kokeiden paras maaston retentio, 170 %:ia. CMC-suspensio ei ollut kuitenkaan ruiskutettavaa, mikä johtuu todennäköisesti käytetyn CMC:n liian suuresta raekoosta. Kumpikaan parhaista CMC- ja MFC-suspensiosta ei säilynyt hyväksyttävästi 2 °C:n lämpötilassa. Tämän lisäksi löydettiin kaksi vartenotettavaa tartunta-ainevaihtoehtoa, HPMC ja HEC.

Jatkotutkimuksiksi suositellaan suurempien MFC-pitoisuuksien testaamista, pienempirakeisen CMC:n testaamista 0,5 m-%:n ja matalammissa pitoisuuksissa ja kaikkien näiden toiminnan varmistamista aiheeseen sovellettavilla standardisoiduilla polttokokeilla.

Asiasanat: palonestodispersio, MFC, magnesiumsulfaatti, CMC, dispersio

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Bioproduct and Process Engineering

VIUHKO, ADELE:
Product Development of a Fire-Retardant Dispersion

Bachelor's thesis 64 pages, appendices 5 pages
April 2023

This thesis was made as an assignment for a private company focused on the production and development of more environmentally friendly forest fire retardants. This thesis focuses on the research and development of the storage qualities of a certain fire retardant. Concerning the fire retardant in question, a problem was discovered in the premature crystallisation of the salt in suspension.

The topic of this thesis was to investigate with which salt and adherent concentration would yield the maximum shelf life for the product. In addition, it was investigated whether CMC could be used in place of MFC as the adherent in this suspension. An overview of other possible adherents in place of MFC and CMC was also made.

In the experimental portion of the thesis the suitability of three different salt concentrations in this product were examined, the salt in question being anhydrous magnesium sulphate. In addition to this, four different adherent concentrations of two different adherents, 10 % MFC-paste and pure CMC, were researched. The storage qualities of two most promising samples out of these were tried out in 2 °C temperature. Both qualitative and quantitative methods were used in the research of storage qualities of the suspensions containing adherent. The experiments were carried out via several laboratory grade scales, a viscometer, a pH-meter, a thermometer and an EC meter as well as via visual observation.

In the experiments it was discovered that the best concentrations to be used was 39 m-% for the salt and 2 m-% for MFC-paste in 22 °C temperature. Another promising suspension was 0,5 m-% CMC in 39 m-% salt dispersion, which had the best forest floor retention, 170 %. The CMC-suspension was not sprayable, probably due to the granular size being too big. Neither CMC- nor MFC-suspensions could be stored in 2 °C. In addition to these results, two noteworthy adherent options were found; HPMC and HEC.

For the additional research it is recommended to further investigate bigger MFC-concentrations, smaller MgSO_4 -concentrations and smaller granular size CMC in concentrations of 0,5 m-% and below. It is recommended to ensure the functionality of all above suspensions via applicable standardised burn tests.

Key words: fire retardant, MFC, magnesium sulfate, CMC, dispersion

SISÄLLYS

JOHDANTO	7
1.1. Toimeksianto.....	7
1.2. Tavoitteet ja tarkoitus	7
2 PALONESTOAINEET	9
2.1. Palaminen ja palonestoaineen toimintamekaniikka	9
2.2. Komponentit	11
2.2.1 Tartunta-aineet	12
2.2.2 Suola	14
2.3. Vaaditut ominaisuudet.....	15
3 MITTAUKSET	19
3.1. Tutkimusmenetelmät.....	19
3.2. Suolan sekoittaminen.....	19
3.3. Tartunta-aineen dispergointi	22
3.4. Metsämaaston retention tutkiminen	25
3.5. Stabiiliuden tutkiminen	26
4 TUTKIMUSTEN TULOKSET	27
4.1. Suolan pitoisuus.....	27
4.2. MFC-pasta tartunta-aineena	31
4.3. CMC tartunta-aineena.....	34
4.4. Retentio-ominaisuudet simuloidussa metsämaastossa.....	37
4.4.1 Laskennalliset tulokset	37
4.4.2 Visuaaliset tulokset.....	39
4.5. Stabiiliusominaisuudet	41
4.5.1 Dispersiokertoimet.....	41
4.5.2 Kontrolliliuos	42
4.5.3 CMC- ja MFC-suspensiot 2°C:n säilytyslämpötilassa	42
4.5.4 MFC 22 °C:n säilytyslämpötilassa	43
4.5.5 CMC 22°C säilytyslämpötilassa	46
4.6. Virhetarkastelu	48
5 TARTUNTA-AINEVAIHTOEHDOT MAAILMALLA.....	50
6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA.....	52
LÄHTEET.....	55
LIITTEET	60
Liite 1. Tutkimuspöytäkirja, suolan pitoisuus	60
Liite 2. Tutkimuspöytäkirja, MFC.....	61
Liite 3. Tutkimuspöytäkirja, CMC	62

Liite 4. Tutkimuspöytäkirja, säilymisominaisuudet	63
Liite 5. Suomen metsäpalot keskimäärin (Effis 2022.)	64

LYHENTEET JA TERMIT

Dispersio	Seos, jossa aineet ovat sekoittuneet tasaisesti toisiinsa
Kolloidi	Kemiallisen seoksen tyyppi, jossa on kaksi faasia
Suspensio	Kolloidi, jossa kiinteä faasi on dispergoitunut nestefaasiin
CMC	(Natrium)karboksyylimetyyliselluloosa $C_8H_{15}NaO_8$
MFC	Mikrofibrilloitu selluloosa
HPMC	Hypromelloosi; hydroksipropyylimetyyliselluloosa
HEC	Hydroksietyyliselluloosa
Anhydridi	Yhdiste, joka syntyy poistamalla haposta tai emäksestä vesi
Lignoselluloosa	Kasvin biomassassa; selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametyyllipiperidiini-1-oksyyli-radikaali
MCA	Monochloroacetic acid; kloorietikkahappo
Osmoosi	Veden siirtyminen puoliläpäisevän kalvon läpi matalasta korkeampaan konsentraatioon
Kriittinen erottuminen	Neste- ja kiinteän faasin erottuminen, jonka tapahtuessa suspensio täytyy sekoittaa uudestaan käyttöä varten
Flokkulaatio	Seoksen kiintoaineiden kasaantuminen ryppäiksi
Separaatio	Suspensiossa kiintoaineen ja nesteliuoksen erottuminen selkeiksi faaseiksi
m-%	Massaprosentti
Maastoretentio	Se määrä vettä ja kuiva-aineita, joka jää simuloituun metsämaastoon kuivatuksen jälkeen
Pasta	Semisolidi suspensio, joka sisältää suuremman osuuden kiinteää, kuin nestemäistä ainetta

JOHDANTO

Opinnäytetyön päämääränä on tutkia erään palonestodispersion koostumuksen parametreja. Palonestoaineen sammuttavuuteen vaikuttavien kiintoaineiden, eli suolan ja tartunta-aineen pitoisuudet ovat tämän tutkimuksen pääparametreja. Opinnäytetyö on tehty toimeksiantona Xpyro Oy:lle.

1.1. Toimeksianto

Yksityinen yritys tilasi opinnäytetyön erään tuotteensa tuotekehitystyöhön. Kyseessä on suolaliuos pohjainen palonestodispersio, jonka toiminnasta kerrotaan tarkemmin tämän opinnäytetyön kappaleessa 2. Tuotteessa oli asiakkaan toimesta todettu ongelma pohjaliuoksen säilytyksessä. Liuoksen suola kiteytyy osittain uudelleen, kun liuoksen lämpötila laskee sekoituslämpötilasta huoneenlämpöön. Tehtävänä on selvittää, tuleeko nykyistä suolan pitoisuutta, 50 m-%:a muuttaa, jotta tuote säilyisi paremmin, muttei menettäisi ominaisuuksiaan. Lisäksi tulee selvittää, mikä tartunta-ainepitoisuus toimii parhaiten ja kokeilla, toimiiko CMC vaihtoehtoisena tartunta-aineena ja kuinka se käyttäytyy. Yritys halusi myös kartoituksen muista mahdollisista tartunta-ainevaihtoehdoista.

1.2. Tavoitteet ja tarkoitus

Tavoitteena on kehittää yrityksen palonestodispersion ominaisuuksia erityisesti säilymisen suhteen. Tarkoituksena on selvittää sopiva pitoisuus massaprosentteina suolalle ja tartunta-aineelle suspensiossa, säilymisen testaaminen, uusien dispergoimisparametrien ja säilytysohjeiden määrittäminen, jos ongelmaan löydetään ratkaisu tällä tartunta-aineella, tai vaihtoehtoisten tartunta-aineiden kartoittaminen. Halutaan selvittää, millä pitoisuuksilla saadaan paras kompromissi säilyvyyden ja ominaisuuksien suhteen.

Tuotteen tulee olla luonnolle harmiton ja raaka-aineiden helposti saatavilla olevia, joten käsiteltäviksi tartunta-ainevaihtoehtoiksi on valittu kaksi erilaista selluloosatuetta ja suolaksi magnesiumsulfaatin anhydridi. Nykyisin yleisimmät palonestoaineet sisältävät suolakomponentteinaan lannoiteyhdisteitä kuten ammonium-yhdisteitä (NSW 2019). Ne ovat tehokkaita palonpysäyttäjiä, mutta niiden on todettu voivan rehevöittää vesistöjä (Carl-Roth 2022, 12) ja ne voivat tuhota vesieliöitä vesistöön joutuessaan (Teck Resources 2018, 1). Vaikka esimerkiksi ammoniumsulfaatti ei ole suoraan myrkyllistä suurimmalle osalle vesiorganismeja, se voi veteen liuetessaan vapauttaa ammoniakkia, joka on riittävän korkeina määrinä myrkyllistä kaloille ja muille vesieliöille (Teck Resources 2018, 1).

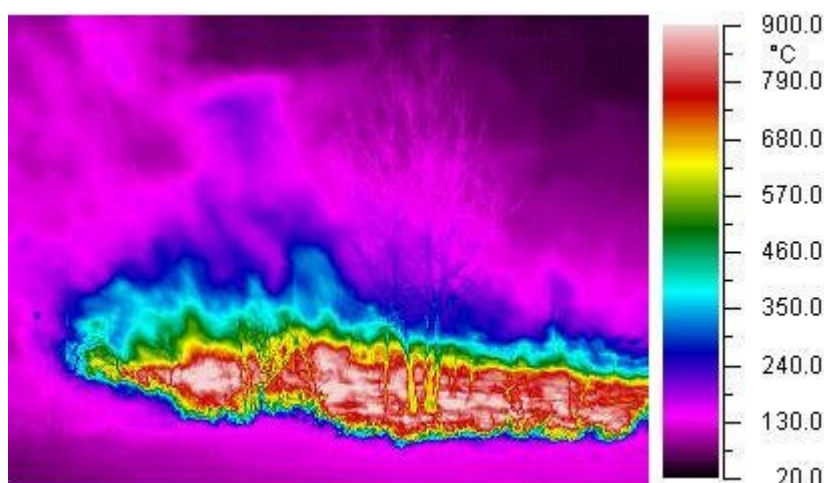
Säilyvyys on tärkeä ominaisuus palonestodispersiolle, jota voidaan joutua säilyttämään useita kuukausia, mikäli sitä esimerkiksi hankitaan varastoon kesän ajaksi, jolloin valtaosa metsä- ja maastopaloista tapahtuu (liite 5/ EFFIS 2023). Huono säilyvyys tarkoittaa, että tuote ei ole käyttökelpoista tosipaikan tullen ja se reklamoidaan, josta koituu tappioita yritykselle. Yksi tavoitteista on siis myös parantaa tuotteen kannattavuutta.

2 PALONESTOAINEET

2.1. Palaminen ja palonestoaineen toimintamekaniikka

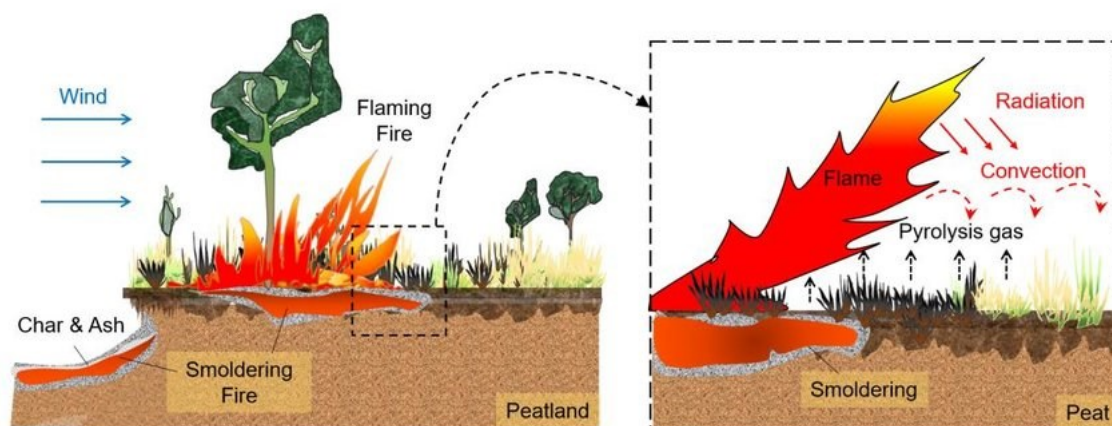
Palaminen on prosessi, joka vaatii kolme komponenttia: happea, palavaa materiaalia ja lämpöenergiaa. Kun mikä tahansa näistä poistetaan, palaminen pysähtyy. (Aalto-yliopisto 2016) Puun palaminen perustuu sen pääkomponenttien, eli selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin lämpöhajoamiseen eli pyrolyysiin (Abbaszade et al. 2015). Puun palamisessa puun palava aines kaasuuntuu tarpeeksi korkeassa lämpötilassa ja nämä kaasut palavat palamisilman kanssa. Lämpötila on harvoin puun palaessa tarpeeksi korkea, jotta kaikki aines palaisi, joten jäljelle jää palamatonta ainesta, eli hiillos. (Liimatainen 2021, 6–8)

Metsäpalo saa usein alkunsa kipinästä tai salamasta, joka nostaa paloaineksen lämpötilaa ja alkaa hajottaa sen sisältämiä kemikaaleja, jonka seurauksena syntyy helpommin syttyvää ainetta kuin paloaines normaalitilassaan. Tämä aine muodostaa syttyessään näkyvän liekin, joka lämmittää ja kuivattaa vielä syttymättöä ympäröivää paloainesta, joka johtaa palon leviämiseen. Lämpöä siis siirtyy ympäristöön konvektion, säteilyn ja massakulkeutumisen avulla, joka mahdollistaa palon leviämisen ja intensiteetin kasvamisen (Keränen 2016, 6). Kuvassa 1 havainnollistetaan tätä ilmiötä kokeellisesta tulirintamasta otetun infrapunakuvan avulla.



KUVA 1. Infrapunakuvaa kokeellisesta tulirintamasta. (Ascoli 2016, 35.)

Metsäpalo voi saavuttaa jopa 1200 °C lämpötilan (Gould 2012, 278). Tämä kuitenkin tapahtuu palon keskellä, joka on palon kuumin kohta (Ascoli 2016, 35), jota havainnollistetaan kuvassa 1. Palo rakentuu osasista: sammuneesta hiilloksesta, tuhkasta, kytevästä hiilloksesta ja näkyvästä liekistä (kuva 2). Näkyvä liekki aiheuttaa palamattoman aineksen kuivumisen palolle otolliseksi (Huang 2019, 613).



KUVA 2. Palon rakenne. Schematics of a fire. (Huang 2019, 613)

Palon leviämistä voidaan rajoittaa poistamalla yksi palamisen komponenteista, esimerkiksi palava materiaali; metsäpalon tapauksessa estämällä paloaineen jatkuva saanti (Keränen 2016, 7). Tämä voidaan tehdä vaikkapa ruiskuttamalla palonestoainetta maastoon tulen tielle. Tämä toimii kuitenkin vain silloin kun palosta ei ole voimakkaan tuulen takia syntynyt heitepaloja paloalueen ulkopuolelle. Nekin voidaan kuitenkin sammuttaa erikseen palonestoaineella ja vedellä.

Palonestoaineella tarkoitetaan kemikaalia, joka vähentää kohteen syttyvyyttä ja hidastaa tulen leviämistä. Työssä käsitelty aine on suolaliuos pohjainen palonestoaine, joka on tyypiltään suspensiokolloidi. Palonestoaine poistaa liekin, jolloin jäljellä on vain kytevä hiillos (kuva 2). Mikäli paloainesta on rajoitettu, tästä seuraa palon itsesammutuminen ja paloprosessin pysähtyminen, sillä liekki ylläpitää lämpöä ja kuivattaa ympäristöä palolle sopivaksi (Liang 2021, 2.2).

Palonestoaineet voidaan jaotella kahteen pääryhmään vaikutusajan perusteella; kemiallisiin, pitkäaikaisvaikutteisiin ja vaahtomaisiin lyhytaikaisvaikutteisiin aineisiin. Kemialliset palonestoaineet sisältävät aineita, usein suoloja, jotka palaessaan hajoavat ja tuottavat reaktiossa vettä ja hiilidioksidia tai muita aineita, jotka

viilentävät aluetta ja näin tukahduttavat tulen. Pitkävaikutteisuus johtuu siitä, että eivät aktiiviset aineet haihdu ja nämä aineet sopivat erityisesti korkean intensiteetin paloihin. Vaahtomaiset palonestoaineet peittävät levitettäessä laajemman alueen; vaahtorakenne absorboi palosta lämpöenergiaa ja kuplarakenne vapauttaa hitaasti vettä, joka imeytyy paloainekseen, tehden sen vaikeammin syttyväksi, mikä vaikeuttaa palon etenemistä. (ENR n.d.)

Palonestoaineet voivat toimia neljällä eri mekanismilla; kaasujen imeytyminen, lämpösuojaus lämpölaajenevalla aineella, palavan aineen liuottaminen tai imeytyminen tai endoterminen hajoaminen, jossa molekyylit lämmitessään ja hajotessaan alkavat kylmentää ympäristöä. Tutkimuksessa käytetty seos sisältää magnesiumsulfaattia, joka viivästyttää syttymistä ja alentaa lämmön vapautumisen nopeutta, toimien kahdella mekanismilla: väkevänä seoksena se hajoaa endotermisesti viilentäen ympäristöä ja kaasuuntuneena se laimentaa palavia kaasuja vesihöyryn avulla. (Bourebrab et al. 2019. 134, 138)

2.2. Komponentit

Palonestoaine muodostuu yksinkertaisimmillaan kolmesta komponentista: tartunta-aineesta tai sakeuttajasta, joka auttaa kemikaalia tarttumaan pintoihin ja paksuntaa seosta; suolasta, joka toimii varsinaisena palon hidastajana ja tartunta-aineen dispergoijana sekä liuottimesta, johon suola liuotetaan ja tartunta-aine dispergoidaan.

Suihkutettavat palonestoaineet sisältävät tensidejä, vaahdottajia, sakeutusaineeseen sekoitettuja lannoitesuoloja ja korroosionestäjiä, jotka sekoitetaan veteen. Lisäksi palonestoaineeseen voidaan lisätä erilaisia lisäaineita, jotka auttavat suolan liukenemista, lisäävät aineen stabiilisuutta, tartunta-aineen dispersiota tai vähentävät korroosiota. (NSW 2019)

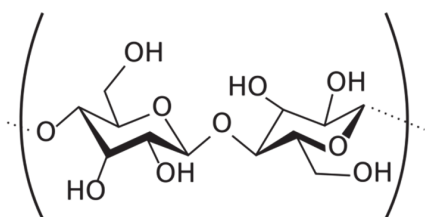
Lisäksi ne sisältävät lähes aina väriaineita näkyvyyden ja levityksen seurannan vuoksi (ENR n. d.). Palonestoaineen tartunta-aineena voidaan käyttää esimerkiksi muoveja tai muita polymeerejä ja kuituja.

2.2.1 Tartunta-aineet

Mikrofibrilloitu selluloosa tai nanoselluloosakuitu $C_{14}H_{26}O_{11}$ on käsiteltyä selluloosaa, jossa yksittäiset mikrofibrillit ovat osittain eroteltu toisistaan (Backfolk et al. 2012). MFC:n kemiallinen rakenne esitellään tarkemmin kuvassa 3. Sen tärkeimpiä ominaisuuksia ovat sen keveys, suuri pinta-ala ($100\text{--}200\text{ m}^2/\text{g}$, Karppinen 2017) erittäin pieni kuitukoko ($<100\text{ nm}$), matala tiheys ($1,6\text{ g/cm}^3$) ja erinomaiset lujuusominaisuudet (Abudula et al. 2018, 33). MFC:llä on myös korkea retentioarvo, $250\text{--}400\text{ g H}_2\text{O/g}$ (Lahtinen et al. 2014, 12) ja sen vedenabsorptioarvo voi jopa 104 g/g^{-1} (Hsieh 2013, 350).

MFC koostuu amorfisista ja kiteytyneistä alueista, joista molemmat koostuvat ainoastaan selluloosasta. Se omaa nanokiteiseen selluloosaan verrattuna suuremman pinta-alan ja enemmän hydroksyyliyhmiä, joka mahdollistaa pinnan modifioinnin. (Abudula et al. 2018, 33)

MFC on termisesti stabiilia $230\text{ }^\circ\text{C}$ asti (Ankerfors et al. 2011, 5451).



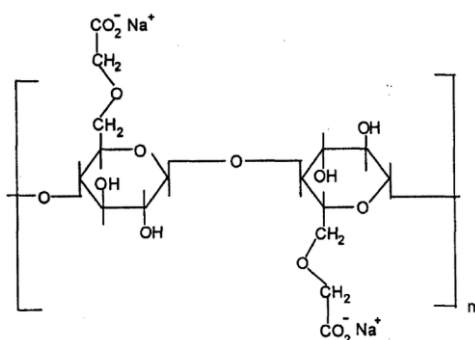
KUVA 3. Selluloosan kemiallinen rakenne. (Visanko 2015, 19)

Puu koostuu 95-prosenttisesti suurimolekyyllisestä aineksesta, josta valtaosa, $40\text{--}50\text{ }\%$:ia, on selluloosaa (KnowPap versio 31.0, 2023), joten raaka-ainetta on helposti saatavilla koko ajan. MFC:tä on markkinoilla saatavilla kuivana jauheena ja erivahvaisina suspensioina, esimerkiksi $10\text{ }\%$:n pastana tai $2\text{ }\%$:n vesisuspensiona.

Pääpiirteittäin MFC:tä valmistetaan ligniiniselluloosasta esikäsittelemällä massaa esimerkiksi emäksillä tai happokloriitilla, jolloin kaikki muu paitsi selluloosa poistetaan, jonka jälkeen selluloosamassasta muokataan nanofibrilloitua selluloosaa. MFC:tä voidaan jalostaa selluloosasta pääasiassa kolmella menetelmällä; hapettamalla TEMPO:n avulla, jolla saadaan $3\text{--}4\text{ nm}$ paksuisia kuituja, entsyymaattisella

hydrolyysillä tai mekaanisesti altistamalla kuidut korkeille leikkausvoimille, jaottamalla selluloosakuituja pitkittäissuunnassa. Syntyvälle lietteelle tehdään aina HPH-käsittely eli korkean paineen homogenointi, jotta kuitujen paksuus saadaan nanokokoiseksi. (Abudula et al. 2018, 37)

Karboksyylimetyyliselluloosa $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ on yksi selluloosan johdannainen, jonka rakenteessa karboksyyliyhdytysryhmät ovat liittyneet hydroksyyliyhdytysryhmiin selluloosan selkärangan muodostavissa glukopyranoosi-monomeereissa. Rakenne esitellään kuvassa 4. CMC on monosakkaridi eli yksinkertainen sokeri, jota sanotaan myös selluloosakumiksi (PubChem 2023). Johtuen CMC:n happomuodon kehnosta vesiliukoisuudesta sitä käytetään useimmiten itsensä natriumsuolana $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NaO}_8$, jota on käytetty tässäkin työssä (Chen 2015, 151). CMC:n moolimassa on 262,19 g/mol, tiheys 0,7 g/cm³ ja se on termisesti stabiilia 220 °C saakka (Kannan 2022, 3, Assis 2009, 118). Karboksyylimetyyliselluloosan absorptio on noin 3–5 g/g H₂O ja retentiokyky on 7–11 g H₂O/g (Bettaieb et al. 2014, 8). CMC on vaaratonta vesi- ja muille eliöille, jopa syötynä (EFSA 2020, 11).



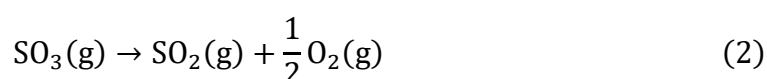
KUVA 4. Karboksyylimetyyliselluloosan kemiallinen rakenne. (Butcher & Sugama 2010, 23.)

CMC:tä voidaan valmistaa selluloosasta kaksiosaisella prosessilla: käsittelemällä sellumassa natriumhydroksidilla NaOH jolloin massa paisuu ja kyllästyy; seuraavaksi massa eetteröidään MCA:lla, jonka kanssa natriumhydroksidi reagoi erittäin helposti. Reaktiotuotteina syntyy CMC:tä, sekä natriumglykolihappoa ja natriumkloridia. (Ambjörnsson 2013, 1918–1919)

2.2.2 Suola

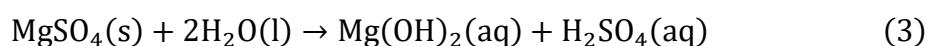
Dispersiossa käytettiin suolana magnesiumsulfaatin anhydridia, MgSO_4 , joka on hygroskooppinen magnesiumin suola. Magnesiumsulfaatin moolimassa on 120,366 g/mol ja sen tiheys on 2,66 g/ml (PubChem 2023). Sitä voidaan valmistaa esimerkiksi magnesiumoksidista MgO ja rikkihaposta H_2SO_4 , mutta sitä esiintyy myös luonnossa kieseriittikiteinä, josta sitä valmistetaan liuottamalla kuumaan veteen ja kiteyttämällä. Nämä menetelmät tuottavat magnesiumsulfaatin heptahydraattia, jota kuivaamalla saadaan anhydridiä (Butcher & Kawamura 2007, 2). Magnesiumsulfaattia käytetään laajasti esimerkiksi lannoitteissa ja lääketieteessä (The Gale Encyclopedia of Science 2023). Kyseessä on siis helposti saatava, edullinen raaka-aine.

Magnesiumsulfaatin anhydridi on stabiili yli 320 °C lämpötiloissa ja sen hajoaminen alkaa 900 °C ja se hajoaa täysin 1124 °C lämpötilassa (PubChem 2023). Anhydridin palaessa se hajoaa rikkioksidiksi ja magnesiumoksidiksi (kaava 1), mutta koska rikkioksidiksi ei ole stabiilia yli 700 °C lämpötiloissa, se hajoaa spontaanisti rikkioksidiksi ja hapeksi (kaava 2). Magnesiumsulfaatin anhydridin lämpöhajoaminen tapahtuu seuraavasti:



Magnesiumsulfaatin liukoisuus veteen on 30 °C:n lämpötilassa 28,2 m-%:ia (Rumble 2022) ja koska sen valenssi kaksi, joka on sama kuin vedellä, se liukenee täydellisesti (Sigma-Aldrich 2021). Magnesiumsulfaatin liukoisuus veteen laskee lämpötilan laskiessa (Rumble 2022).

Liuetessaan veteen magnesiumsulfaatin anhydridi reagoi seuraavasti:



Liuetessaan MgSO_4 ionisoituu Mg^{+2} - ja SO_4^{-2} -ioneiksi ja reaktiossa muodostuu brusiittia $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ja rikkihappoa H_2SO_4 . Magnesiumsulfaatin liuokset ovat neutraaleja (pH ~7) (The Gale Encyclopedia of Science 2023). Kun MgSO_4 vesiliuos menettää vettä kuivuessaan, jäljelle jää sen heptahydraattia $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, jonka tulee menettää rakenteestaan 7 vesimolekyyliä, jotta siitä tulisi anhydridiä. Magnesiumsulfaatti on luokiteltu ärsyttäväksi aineeksi iholle, silmille ja limakalvoille (Flinn Scientific 2016).

2.3. Vaaditut ominaisuudet

Palonestoaineelta edellytetään tiettyjä ominaisuuksia sammutusmekanismien ja syöttömenetelmien perusteella. Mikäli syöttömenetelmä on suihkuttaminen, alle 100 cP viskositeetti on ihanteellinen, vaikka tätä viskoottisempaakin seosta pysyttään suihkuttamaan oikeilla välineillä (Schoff 2023). Viskositeetti on tärkeä reologinen ominaisuus, joka vaikuttaa myös dispersiokolloidin stabiiliuteen (Danner et al. 2007, 1). Kiinteiden komponenttien eli tartunta-aineen ja suolan sekä kiinteiden lisäaineiden tulisi dispergoitua tai liueta liuottimeen täysin tai lähes täysin. Epätasainen dispersio tarkoittaisi, että joissakin kohdissa suihkutettua aluetta olisi esimerkiksi vähemmän suolaa, eli vähemmän varsinaista paloa pysäyttävää ainetta, joka johtaisi todennäköisemmin palon leviämiseen näillä alueilla. Myöskään tartunta-aineen partikkelikoko ei saa olla liian suuri, jotta suihkuttaminen onnistuu. Muutoin tartunta-aine tukkii suihkutuspään, eikä aine ole käyttökelpoista.

Palonestoaineen riittävä stabiilius on tärkeä ominaisuus sen tehokkuuden ja ylipäättään käytettävyyden kannalta. Liian epästabiili palonestoaine on käyttökelloton. Tässä työssä aineen tulisi olla stabiilia vähintään kuukauden ajan, mielellään 3 kuukauden ajan. Kyseessä on suspensiokolloidi, joten sillä on sekä kolloidaalisia että gravitaatioon stabiiliusominaisuuksia. Stabiilius kertoo suspension säilyvyydestä.

Kolloidaalinen stabiilius liittyy partikkelikoon muuttumiseen partikkelien flokkulaation ja kasaantumisen (kuva 5) kautta ja siihen vaikuttavat esimerkiksi Van der

Waalsin voimat, elektrostaattiset ja avaruudelliset vuorovaikutusvoimat ja hydrofobisuus. Kolloidaalisesta stabiiliudesta voi kertoa esimerkiksi oikea zeta-potentiaali, joka kertoo kiinteiden partikkelien pinnan varaustilasta (Hämäläinen 2010, 7–8). Mitä lähempänä pinnan varaus on koko liuoksen varausta, sitä pienempi zeta-potentiaali. Jokaisen kolloidin kriittinen zeta-potentiaali on erilainen. (Grządka & Matusiak 2007, 41)

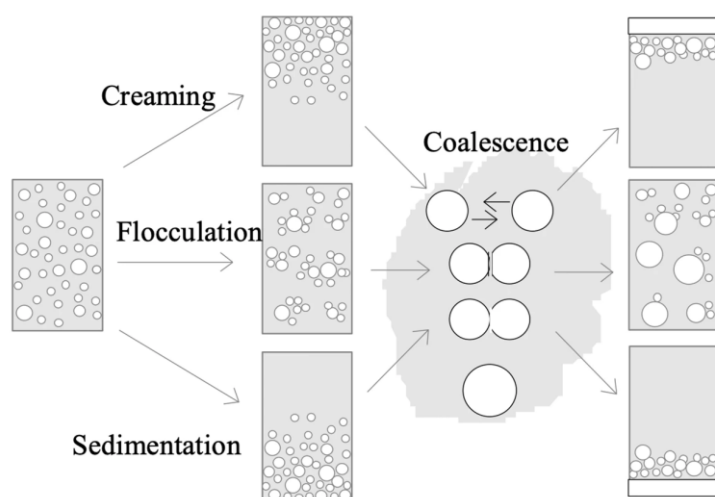
Kolloidaalista stabiiliutta voidaan arvioida laskennallisesti kolloidin ja pohjaliuoksen tiheyksien avulla seuraavasti:

$$DC = \frac{\delta_{näyte} - \delta_{suola}}{\delta_{susp} - \delta_{suola}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Tässä $\delta_{näyte}$ on suolaliuoksen tiheys, δ_{suola} suolan tiheys ja δ_{susp} suspension tiheys. Menetelmä toimii suspensioille, joiden suolapitoisuus ja partikkelien tilavuus on suuri, kyseiset suspensiot ovat läpikuultamattomia. Laskun tuloksena saadaan dispersiokerroin DC , joka on sitä suurempi mitä stabiilimpi suspensio on. 100 %:n arvo kertoo täydellisestä dispergoitumisesta ja 0 %:n arvo erittäin epästabiilista suspensiota. (Grządka & Matusiak 2007, 44)

Menetelmä on käytettävissä tässä työssä sekä MFC-pasta- että CMC-suspensioon.

Gravitationaalinen stabiilius tarkoittaa kiinteiden partikkelien kykyyn vastustaa partikkelimigraatiota, ja siitä johtuvia ongelmia ovat sedimentaatio ja partikkelien pintaan nouseminen eli ”kermaantuminen” (kuva 5).



KUVA 5. Suspensioiden stabiileettiongelmat. (Borregaard 2023.)

Gravitationaalinen stabiilius riippuu lähinnä kolloidin reologista ominaisuuksista, kuten jatkuvan faasin tiheydestä, kolloidin viskositeetista ja kiintoainepartikkelien koosta ja tiheydestä. Newtonilaisten fluidien kuten veden tapauksessa partikkelien migraatiota voidaan mallintaa Stokesin lain avulla. Esimerkiksi sedimentaatiota voi tapahtua siksi, että partikkelien tiheys ei ole yhteensopiva nestefaasin tiheyden kanssa. Kolloidaalinen epästabiilius voi johtaa myös gravitationaaliseen epästabiiliuteen, sillä suuremmat partikkelit laskeutuvat tai nousevat nopeammin. Kolloidi voi olla myös stabiilia vain gravitationaalisesti tai kolloidaalisesti. (Danner et al. 2007, 1, Formulaction 2022)

Palonestoseoksen tiheys ja suolan konsentraatio ovat merkittäviä ominaisuuksia sekä stabiiliuden että toimivuuden kannalta. Suolaliuoksen tiheyden tulisi olla melko lähellä dispergoitavan kiinteän aineen tiheyttä stabiiliuden varmistamiseksi (Carrique et al. 2007, 315). Suolan konsentraation on oltava tarpeeksi korkea, jotta aine pystyy pysäyttämään tulen leviämisen vettä nopeammin, se vaikuttaa myös suolaliuoksen tiheyteen.

Sähkönjohtavuus ja pH ovat ympäristön kannalta tärkeitä ominaisuuksia. Jos palonestoaineen pH on hyvin korkea tai matala ja sähkönjohtavuus on huomattavasti korkeampi kuin vedellä, se voi vaikuttaa maan ja vesistöjen pH-arvon ja sähkönjohtavuuden muuttumiseen. Nämä arvot kertovat makroravinteiden, kuten magnesiumin ja rikin suuremmista määristä vedessä, joka edesauttaa rehevöitymistä. (USDA 2011, 72)

Korkea sähkönjohtavuus on merkki veden saastumisesta ja epäsuora indikaattori sen suolapitoisuudesta. Korkea suolapitoisuus on vaarallista erityisesti vain makeissa vesissä eläville kaloille ja vesiorganismeille, jotka eivät kestä välttämättä suhteellisen pientäkään suolapitoisuuden kasvua ilman, että ne eivät pysty enää pitämään vettä kehossaan osmoosin takia. Makean veden elävien keho ei sisällä tarpeeksi suolaa osmoregulaatiota eli suolan osmoosin estämistä varten. Sopiva sähkönjohtavuuden arvo on 0–1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, tätä korkeammat arvot voivat kertoa suolaongelmasta. (Emmerton (ENR) 2010)

Lämpötila vaikuttaa seoksessa erityisesti suolan kiteytymiseen, sillä korkeissa konsentraatioissa ja lähes kylläisissä liuoksissa lämpötilan laskeminen voi aiheuttaa kiteiden muodostumisen liuoksen pohjalle. MgSO_4 -anhydridin tapauksessa lämpötilan laskeminen vähentää liukoisuutta (Rumble 2022). Lämpötila vaikuttaa myös viskositeettiin.

3 MITTAUKSET

3.1. Tutkimusmenetelmät

Tämän opinnäytetyön toteuttamiseen käytettiin kvantitatiivisia ja kvalitatiivisia tutkimusmenetelmiä. Ihanteellisen seoksen ominaisuudet voidaan määrittää matemaattisesti, joten lukuarvomuotoista tutkimusaineistoa kerättiin mittalaitteiden avulla analysoitavaksi Excel-taulukkoon, joista laskettiin Excelin avulla muita tuloksia. Mittalaitteiden tarkkuudet ja virhemarginaalit esitellään kappaleessa 4.6. Sen lisäksi havainnoitiin aistinvaraisesti seoksen ulkoisia ominaisuuksia, kuten kiteiden kokoa ja faasien erottumista. Tutkimusten tuloksista muodostettiin tutkimuspöytäkirjat (liitteet 1 ja 2) ja seoksen ulkoisista ominaisuuksista muodostettiin sanallinen tutkimuspöytäkirja (liite 3). Lukumuotoisista tuloksista muodostettiin kuvaajat havainnollistamaan tulosten keskinäisiä riippuvuuksia.

3.2. Suolan sekoittaminen

Ensimmäiseksi tarkasteltiin sopivaa suolapitoisuutta ja dispergoitiin liuottimeen eri pitoisuudet suolaa siihen sopivilla laitteilla. Kokeissa testattiin kolmea erilaista suolapitoisuutta tiheyksien mukaan. Suolan määrä oikean tiheyden saavuttamiseksi laskettiin seuraavan kaavan avulla:

$$\rho_{tot} = \frac{m_k + m_l}{V_k + V_l} = \frac{m_k + m_l}{\frac{\rho_k}{m_k} + V_l} \quad (5)$$

Jossa ρ on liuoksen tiheys, m_k on liuenneen aineen massa, m_l on liuottimen massa ja V_k on liuenneen aineen tilavuus, V_l liuottimen tilavuus ja ρ_k on liuenneen aineen tiheys puhtaassa muodossaan. Suolan määrä saadaan selville ratkaisemalla m_k .

Suolana käytettiin magnesiumsulfaattia ja liuottimena n. 40 °C vesijohtovettä, jonka lämpötila-, pH- ja sähkönjohto-ominaisuudet mitattiin joka kerta, kun vettä

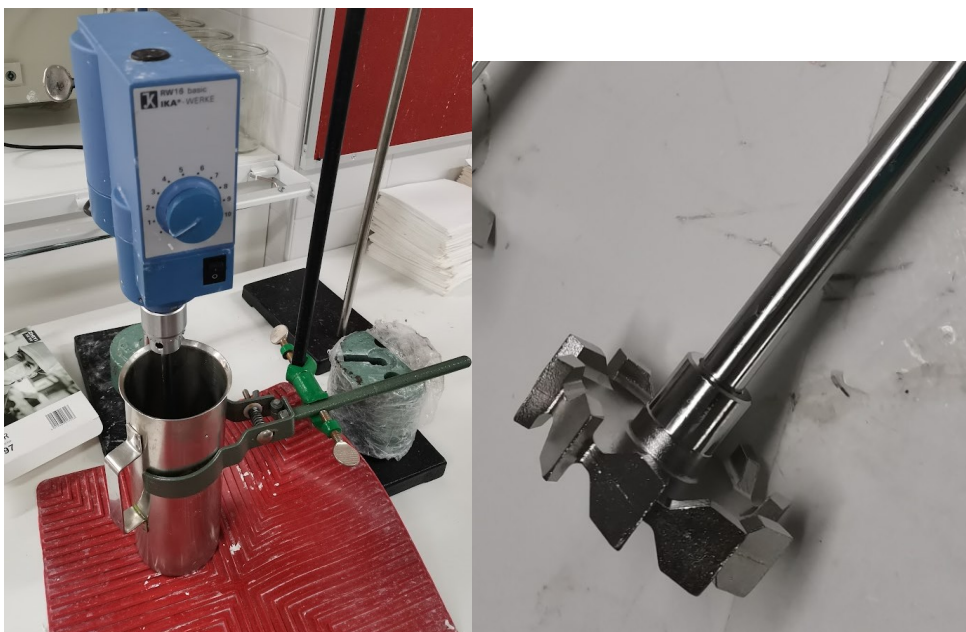
käytettiin näytteiden tekoon. Sähkönjohtokyvyn ja dispergoinnin jälkeisen lämpötilan mittaamiseen käytettiin laitetta SCHOTT handylab LF 11 ja pH-mittarina käytettiin laitetta HANNA pHep. Sähkönjohtokyky luettiin 3 minuutin kuluttua anturin liuokseen asettamisesta, pH luettiin 2 minuutin kuluttua.

Lämpötilan mittaamiseen ennen dispergointia käytettiin laitetta BGS DT-F100. Lämpötila mitattiin siten, että mittarin anturia pidettiin mitattavassa liuoksessa 2 minuutin ajan, jonka jälkeen luettiin arvo, joka kirjattiin tutkimuspöytäkirjaan. Kaikki laitteet on esitelty kuvassa 6. Työssä ei ole käytetty vedenpehmentimiä.



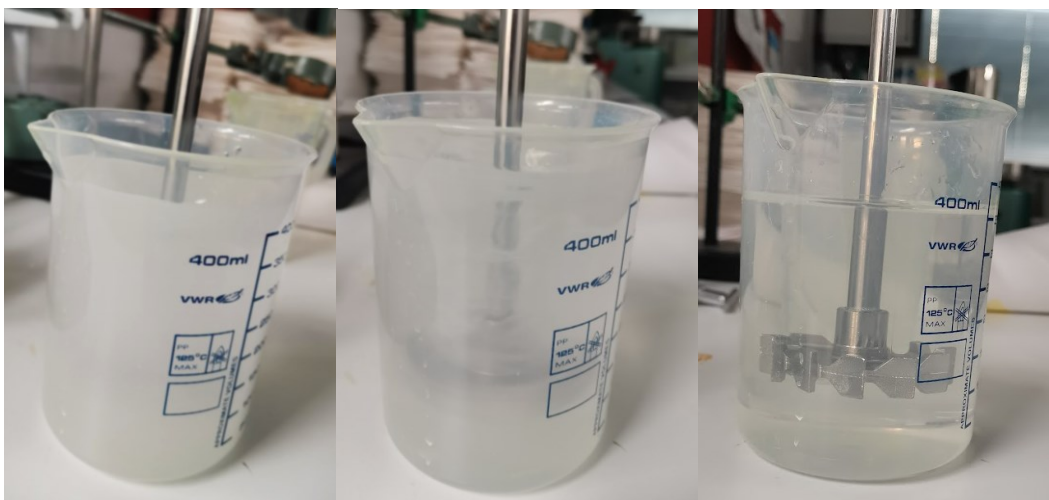
KUVA 6. Vasemmalta oikealle: SCHOTT handylab LF 11, HANNA pHep, BGS DT-F100.

Suolan dispergoiminen toteutettiin Wika RW 16 Basic-sekoittajalla ja Heidolph Radial Flow Impeller-sekoituspäällä VWR 400 ml:n muovidekanterissa, jotta voitiin valvoa suolan sekoittumisastetta visuaalisesti (kuva 7). Suolan punnitsemiseen käytettiin vaakaa Radwag WLC 6/A2/C/2 (kuva 10). Sekoitusaika mitattiin älypuhelimien sekuntimittarilla ja käytetyt sekoitusnopeudet kirjattiin tutkimuspöytäkirjaan.



KUVA 7. Vasemmalta oikealle: Wika RW 16 Basic-sekoittaja, Heidolph Radial Flow Impeller-sekoituspää.

Suolan sekoittumisastetta tarkkailtiin silmämääräisesti. Kun MgSO_4 -suola lisätään veteen, sen partikkelit eivät ole vielä lienneet tai kunnolla dispergoituneet, jolloin seos on sakeaa ja läpinäkymätöntä. Valmis, täysin dispergoitunut liuos on kirkasta (kuva 8).



KUVA 8. Suolan dispergoituminen.

Suolan dispergoiminen suuremmissa erissä tehtiin suuremmalla Diaf-dispergaattorilla ja leikkaavalla sekoitusterällä n. 6 litran vetoisessa korkeassa metalliastias-
assa (kuva 9). Työn aikana metalliastian alla oli liukueste ja sekoitus tehtiin

suojan takana. Sekoittumisaika 5 l liuokselle arvioitiin pienempien testiseosten mukaan n. 30 minuutiksi.



KUVA 9. Vasemmalta oikealle: Sekoitustilanne Diaf-laitteella, Diaf-laitteen dispergointipää.

Suolan ja veden punnitsemiseen suuremmissa erissä käytettiin vaakoja Scaltec SSH94 (max. 15 kg) ja Radwag S 6000/C/2 (max. 6 kg) (kuva 10).

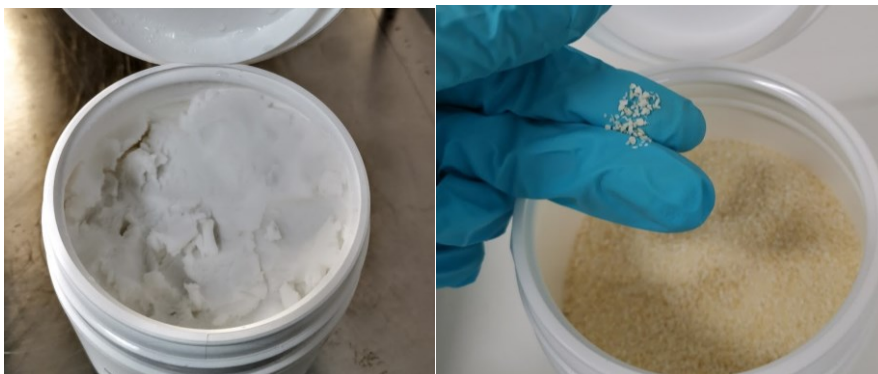


KUVA 10. Vasemmalta oikealle: Scaltec SSH94, Radwag WLC 6/A2/C/2, Radwag S 6000/C/2.

3.3. Tartunta-aineen dispergointi

Tartunta-ainetta valmistettiin pienemmät erät säilyvyyskokeita varten 500 ml VWR muovisiin dekanttereihin. Tartunta-aineina käytettiin Borregaardin MFC-tuotetta, joka on 10 m-%:n pitoista veteen sekoitettua pastaa ja Nouryonin kuivaa, karkeaa CMC-jauhetta FINNFIX 10 (FF10), joiden koostumus selviää kuvasta 11.

MFC oli raekooltaan nanokokoista (10^{-9} cm). FF10 oli <2 mm:n kokoista epäuni-formia rautaa.



KUVA 11. Vasemmalta oikealle: MFC-pasta, CMC-jauhe.

MFC-pastan sekoittamiseen käytettiin Wika T10 basic ULTRA-TURRAX-homogenisaattoria (kuva 12) ja Wika RW 16 Basic-dispergaattoria Heidolph Radial Flow Impeller-sekoituspäällä, joka on sama kuin kuvassa 7. Dispergoiminen tehtiin 800 ml:n metallisissa sekoitusastioissa (kuva 7). FF10:n dispergoimiseen on käytetty Wika RW 16-dispergaattoria. Tartunta-aineen punnitsemiseen käytettiin kuvassa 12 näkyvää vaakaa Radwag PS 600/C/2 (max. 600 g).



KUVA 12. Vasemmalta oikealle: Wika T10 basic ULTRA-TURRAX, Radwag PS 600/C/2.

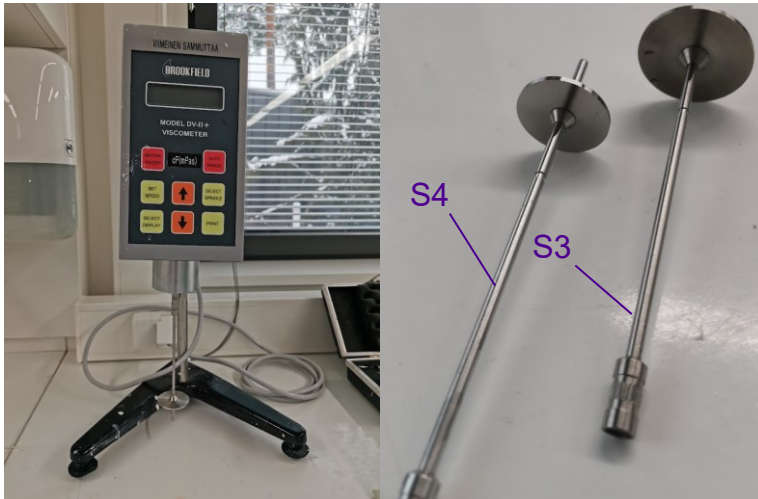
Työssä testattiin neljää eri tartunta-ainepitoisuutta massaprosentteina: 0,5 m-%:ia, 1,0 m-%:ia, 1,5 m-%:ia ja 2,0 m-%:ia. Tarvittava MFC-pastan ja CMC:n massa on laskettu seuraavan kaavan avulla:

$$\text{Massaprosentti} = \frac{m_k}{m_l} \cdot 100\% \quad (6)$$

Tässä m_k on liuenneen tai dispergoituneen aineen massa ja m_l on koko liuoksen massa.

Koska toinen käytetty tartunta-aine MFC oli 10 m-%:n pastaa, on pastan massaa kohdeltu lähtökohtana liuoksille, ei kuivan MFC:n massaa. Tämä tarkoittaa, että MFC-suspension kuiva-ainepitoisuus on esimerkiksi 2 m-%:ksi merkityn suspension tapauksessa 0,2 m-%:ia. Näytteiden sekoitusajat ja käytetyt sekoitusnopeudet kirjattiin ylös. Sekoituksen jälkeen näytteistä mitattiin pH, lämpötila, sähköjohtavuus ja viskositeetti.

Viskositeetti mitattiin myös suolaliuoksille ja vedelle, kaikkiin viskositeettimittauksiin on käytetty viskometriä Brookfield DV-II+, jossa on käytetty spindeliä S3 veden ja suolaliuosten mittauksiin ja spindeliä S4 tartunta-ainesuspensioiden mittauksiin (kuva 13). Viskositeetin mittaus on tehty laitteen ohjeen mukaisesti huoneenlämmössä (~ 22 °C) nopeudella 100 rpm ja tuloksen lukeminen 30 s kuluttua.



KUVA 13. Vasemmalta oikealle: Viskometri Brookfield DV-II+. Spindelit S4 ja S3.

3.4. Metsämaaston retention tutkiminen

Pitkävaikutteisissa palonestoaineissa aineen pysyminen maastossa kuivuessaan eli metsämaaston retentio on tärkeä ominaisuus (s. 9). Jos palonestoaineen vaikuttava aine haihtuu liian nopeasti, se on hyödytön. Tässä kokeessa retentiota tutkittiin samalla tavalla sekä CMC-suspensiolle että MFC-pastasuspensiolle, käyttämällä kuivaa turvetta simuloimaan kuivaa metsämaastoa. Turveseos sisälsi suurimmaksi osaksi erittäin hienojakoista, kuivaa ja pölyävää turvetta, mutta seassa oli paksumpia kaarnan paloja, oksia ja juurimaista puuainesta (kuva 14).



KUVA 14. Vasemmalta oikealle: Kosteaa retentionäyte, MFC. Kuivaa turveseosta testiastiassa.

Maastoretentiota testattiin siten, että vakiotilavuus (50 ml) suspensiota suihkutettiin 2 dm³:n vetoiseen muoviasastiaan (15,5×15,5×11,3 cm), jonka pohjalle oli levitetty vähintään 2 cm paksuudelta turveseosta. Astian, turpeen ja liuoksen massat mitattiin erikseen ja koko astia sisältöineen punnittiin märkänä. Kuvassa 14 esitellään kostea näyte testin alussa. Näytteiden annettiin kuivua huoneenlämmössä ikkunalaudalla vähintään 7 päivää, jonka jälkeen näytteet punnittiin kuivina ja niissä tapahtuneet muutokset dokumentoitiin tutkimuspäiväkirjaan.

Testialueen lämpötila- ja kosteusolosuhteita valvottiin ja määritettiin keskimääräiseksi lämpötilaksi 21,7 °C:ta ja suhteelliseksi ilmankosteudeksi 17,5 %:ia. Testin toimivuus varmistettiin tekemällä sama koe pelkällä vesiliuoksella. Ilman suola- ja tartunta-ainetta kaikki lisätty vesi haihtui.

Massan määritykset tehtiin vaa'alla Radwag PS 600/C/2 (kuva 12), MFC-suspension suihkuttamiseen käytettiin Abdos Labtech LDPE-suihkupulloa ja CMC-suspension levittämiseen on suihkupulloon soveltumattoman raekoon takia käytetty pienisuuttimista pesupulloa.

3.5. Stabiiliuden tutkiminen

Suspensioiden stabiiliutta mitattiin aistimääräisesti huoneenlämpötilassa 22 °C:ta ja kylmemmässä varastolämpötilassa 2 °C:ta. Mittaus toteutettiin samanlaisena sekä MFC-pastaa että CMC:tä sisältäville näytteille vertailun mahdollistamiseksi. Suspensiota mitattiin noin 250 ml samankokoisiin 250 ml VWR:n muovidekantteihin, jotka peitettiin muovikelmulla ja kannella haihtumisen estämiseksi. Kylmemmässä lämpötilassa mittaus tehtiin kierrekorkillisissa 500 ml:n purkeissa, joihin laitettiin 250 ml testattavaa suspensiota. Suspensioiden visuaalisesti havaittavia epästabiiliuden merkkejä tarkasteltiin 5 minuutin, 15 minuutin, 60 minuutin, 24 tunnin, 3 vrk, 7 vrk ja 14 vrk kuluttua alkuperäisestä sekoituksesta. Lisäksi tutkittiin kokeiden parhaita pitoisuuksia edustavia liuoksia 45 vrk kuluttua.

Suspensioissa tapahtuvista muutoksista tarkastettiin kiteiden muodostumisalue, muoto ja koko ja tartunta-aineen faasiutuminen ja kasaantuminen. Muutokset dokumentoitiin pöytäkirjaan (liite 4) sanallisesti ja niistä otettiin kuvat, jotka esitellään luvussa 4.5. Lisäksi kolloidaalista stabiiliutta ennustettiin laskemalla jokaiselle näytesuspensiolle dispersiokerroin DC kaavan 4 avulla.

4 TUTKIMUSTEN TULOKSET

4.1. Suolan pitoisuus

Suolan pitoisuuden vaikutusta dispersion ominaisuuksiin on mitattu kolmella eri ainetiheydellä: $1,35 \text{ g/cm}^3$, $1,32 \text{ g/cm}^3$ ja $1,23 \text{ g/cm}^3$. Käytetty suola on magnesiumsulfaatin anhydridi MgSO_4 . Suolan massaprocentin tuli olla 30–50 m-%:a ja testatuille tiheyksille massaprocentit ovat 50 m-%:a, 39 m-%:a ja 30 m-%:a, jotka on valikoitu niin, että ne ovat 10 m-%:n välein, jotta pitoisuuden muuttumisen vaikutukset nähdään selkeämmin.

Kaikille liuoksille on tehty mittaukset viskositeetistä, sähkönjohtavuudesta, pH:sta, lämpötilasta ja massasta ylös merkityissä olosuhteissa (liite 1) jotka eivät ole toisistaan liian poikkeavat. Mittaustulokset löytyvät kokonaisuudessaan liitteestä 1. Muutokset relevanteissa kokeissa on merkitty deltalla. Näyte 1 vastaa tiheyttä $1,23 \text{ g/cm}^3$, näyte 2 tiheyttä $1,32 \text{ g/cm}^3$ ja näyte 3 tiheyttä $1,32 \text{ g/cm}^3$. Tutkimuksen kannalta tärkeimmistä mittauksista on muodostettu Excelin avulla kuvaajat aineiston tulkinnan helpottamiseksi. Suolan pitoisuuden vaikutuksen kannalta olennaisimmat tulokset löytyvät taulukosta 1.

TAULUKKO 1. Suolapitoisuuden mittaustulokset.

Massa (koko liuos) m_l (g)		Massa MgSO_4 m_{suola} (g)			
Näyte		Näyte	Teor.	Tod.	Δ_{virhe}
1	357,71	1	107,500	107,191	-0,309
2	409,70	2	162,000	162,080	0,080
3	490,10	3	250,000	250,125	0,125
Tiheys ρ (g/cm^3)		Lämpötila T ($^{\circ}\text{C}$)			
Näyte		Näyte	E	J	Δ
1	1,23	1	43,0	31,8	-11,2
2	1,33	2	46,0	28,5	-17,5
3	1,35	3	35,9	23,9	-12,0
Pitoisuus massaprocentti (m-%)		Happamuus (pH)			
Näyte		Näyte	H_2O	$\text{H}_2\text{O}+\text{MgSO}_4$	Δ
1	30,00 %	1	8,1	7,1	-1,3
2	39,00 %	2	8,1	7,1	-1,0
3	50,00 %	3	8,1	6,8	-1,3

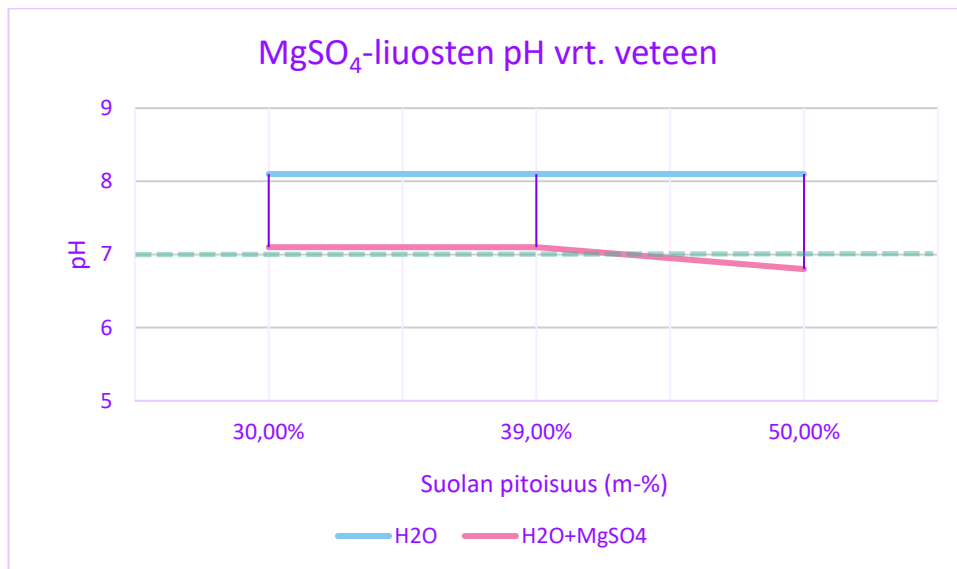
Viskositeetti η (cP)		Sähkönjohtokyky σ (mS/cm)			
Näyte		Näyte	E	J	Δ
Vesi	4	1	0,242	55,600	55,358
1	12	2	0,242	52,700	52,458
2	19	3	0,210	50,000	49,790
3	26				
Sekoitusnopeus v (rpm)					
Näyte					
1	720				
2	620				
3	620				
Sekoitusaika t (s)					
Näyte					
1	165				
2	190				
3	302				

Sekoitusajan suhdetta tiheyteen tarkastellaan kuviossa 1. Kuviosta voidaan nähdä, että dispersion tiheyden, eli pitoisuuden kasvaminen pidentää sekoitusaikaa. Sekoitusaika kasvaa huomattavasti enemmän pitoisuusvälillä 39–50 m-%:a kuin pitoisuusvälillä 30–39 m-%:ia. Tämä johtuu mahdollisesti siitä, että 50 m-%:a lähestyy pitoisuudeltaan kylläistä veden ja magnesiumsulfaatin seosta, jolloin liukenevuus hidastuu. Pitoisuusväli 30–39 m-%:a on vielä helposti liukenevalla pitoisuusalueella.



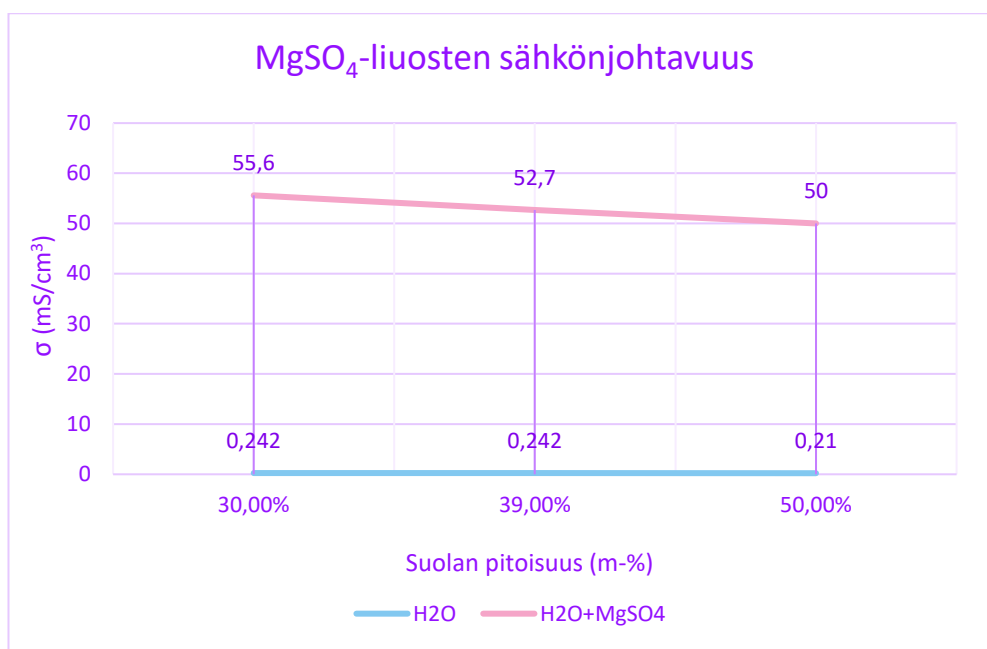
KUVIO 1. Sekoitusajan suhde liuoksen tiheyteen.

Dispersion pH-arvoja tarkastellaan kuviossa 2. Kuvioon on merkitty vihreällä katkoviivalla neutraali pH-taso. Kuviosta nähdään, että suolan lisääminen alentaa pH-arvoa keskimäärin noin yhdellä asteella ja pH alenee sitä enemmän mitä suurempi suolan pitoisuus on.



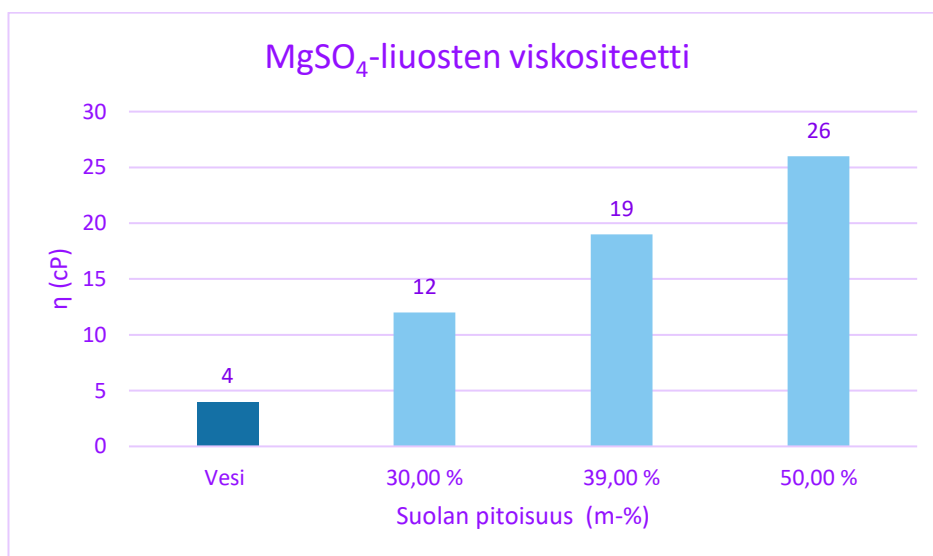
KUVIO 2. MgSO₄-liuosten pH verrattuna veteen.

Sähkönjohtavuutta σ dispersioissa mitattiin mikrosiemenseinää senttimetriä kohti (mS/cm³) kunkin näytteen raaka-aineena toimineen vesijohtoveden arvoon verrattuna. Sähkönjohtavuus esitetään kuviossa 3. Taulukosta 1 nähdään dispersion sähkönjohtavuuden laskevan suolapitoisuuden kasvaessa. Suolan lisääminen myös kasvattaa sähkönjohtavuutta yli 200-kertaiseksi veteen verrattuna.



KUVIO 3. MgSO₄-liuosten sähkönjohtavuus.

Liuosten viskositeetti esitetään senttipoiseina cP kuviossa 4. Kuvioon on otettu mukaan vesijohtoveden viskositeettiarvo muutosten havainnollistamisen helpottamiseksi. Kaikilla tutkituilla suolapitoisuuksilla viskositeetti on korkeampi kuin vedellä. Liuoksen viskositeetti näyttäisi kasvavan ainakin lähes lineaarisesti suolan pitoisuuden kasvaessa.



KUVIO 4. MgSO₄-liuosten viskositeetti.

4.2. MFC-pasta tartunta-aineena

Mikrofibrilloidun selluloosan käyttäytymistä tartunta-aineena tutkittiin neljällä eri massaprosenttipitoisuudella: 0,5 m-%:ia, 1,0 m-%:ia, 1,5 m-%:ia ja 2,0 m-%:ia. Käytetty MFC-tuote oli norjalaisen yrityksen 10 %:n MFC-pasta. Testatut pitoisuudet ovat 0,5 m-%:n välein pitoisuuksien välisten erojen selkeyttämiseksi.

Suspensioita varten valmistettiin pitoisuudeltaan 39 m-%:n magnesiumsulfaattiliuos (tiheys 1,32 g/cm³), jonka ominaisuudet mitattiin verrattavuuden mahdollistamiseksi. Valittu tiheys oli todettu edeltävän kappaleen tulosten pohjalta sopivimmaksi. Testejä varten valmistettiin kaksi suolapitoisuudeltaan samanlaista liuoserää, joiden ominaisuudet on mitattu riittävän vastaavuuden varmistamiseksi.

Kaikille MFC-pastasuspensioiden pitoisuuksille ja pohjaliuokselle on tehty mitaukset palonestodispersioiden tärkeimmistä perusominaisuuksista, joita ovat tässä työssä viskositeetti, pH, sähkönjohtavuus, lämpötila ja massa. Massamittauksien pohjalta laskettiin Excelin avulla suspensioiden ja pohjaliuoksen tiheys. Kaikki tutkimustulokset kirjattiin liitteestä 2 löytyvään tutkimuspäiväkirjaan. MFC-pastan tutkimisen kannalta olennaisimmat tiedot löytyvät taulukosta 2.

MFC-pastan dispergoimiseen on käytetty kahta eri sekoitinta Wika Basic ja Ultra Turrax, jotka on esitelty kappaleessa 4.3. Sekoitinten välillä ei huomattu merkittävää eroa sekoitusajassa, joskin Wika Basic oli hieman nopeampi (liite 2). Kokeiden välillä 1. liuoserän säilytysastian pohjalle oli ehtinyt muodostua kiteitä, jotka poistettiin liuoksen käytettävyyden parantamiseksi. Poistettujen kiteiden massa merkittiin tutkimuspäiväkirjaan (liite 2).

Taulukko 2. MFC-pastaa sisältävien näytteiden mittaustulokset.

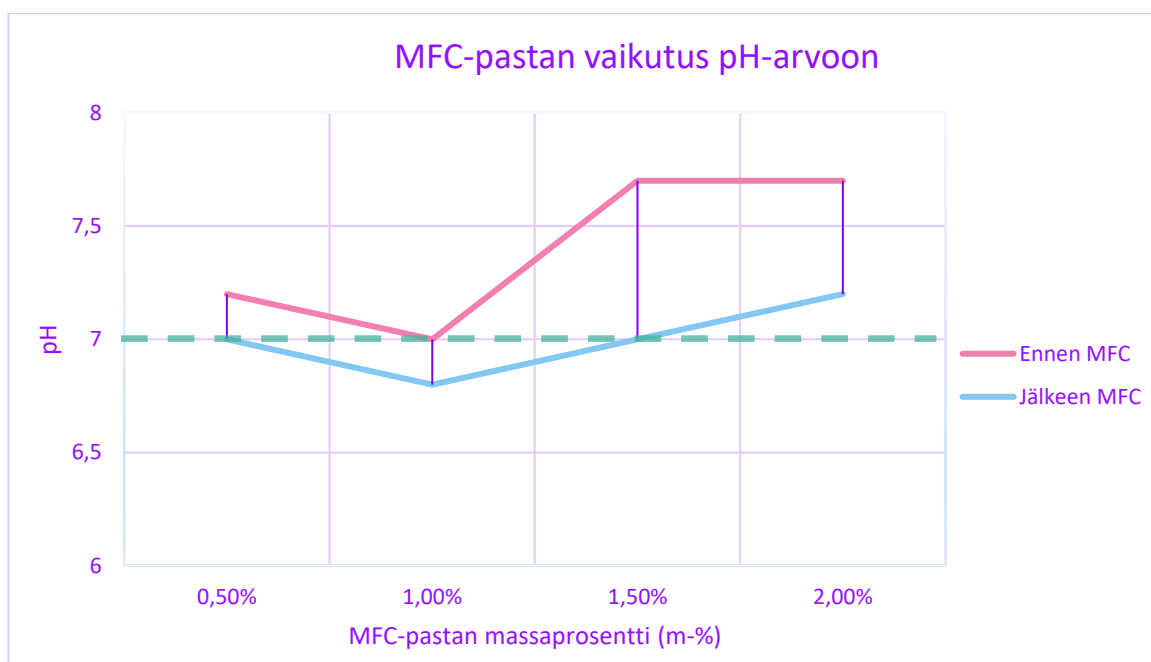
MFC-pastaa sisältävien näytteiden ominaisuudet				
Lämpötila T (°C)			Tiheys ρ (g/cm ³)	
Näyte	Ennen**	Jälkeen**	Näyte	
0,50 %	19,6	21,2	0,50 %	1,280
1,00 %	23,9	24,5	1,00 %	1,284
1,50 %	19,2	22,1	1,50 %	1,300
2,00 %	19,5	23,5	2,00 %	1,355

Happamuus (pH)			Massa (MFC-pasta) m_{MFC} (g)	
Näyte	Ennen**	Jälkeen**	Näyte	
0,50 %	7,2	7,0	0,50 %	7,261 g
1,00 %	7,0	6,8	1,00 %	14,486 g
1,50 %	7,7	7,0	1,50 %	21,749 g
2,00 %	7,7	7,2	2,00 %	28,972 g
Sähkönjohtokyky σ (mS/cm)			Viskositeetti η (cP)	
Näyte	Ennen**	Jälkeen**	Vesi	4
0,50 %	49,0	48,9	0,50 %	26
1,00 %	50,0	50,0	1,00 %	26
1,50 %	49,2	49,0	1,50 %	50
2,00 %	49,2	48,2	2,00 %	84
Sekoitus aika t (min)			Sekoitusnopeus v (rpm)	
Näyte	Laite		Näyte	
	Turrax	Wika	0,50 %	10 000
0,50 %	6,0	4,0	1,00 %	10 000
1,00 %	6,5	3,5	1,50 %	10 000
1,50 %	6,0	4,0	2,00 %	10 000
2,00 %	6,5	5,0		

*MgSO₄:n lisäämisen

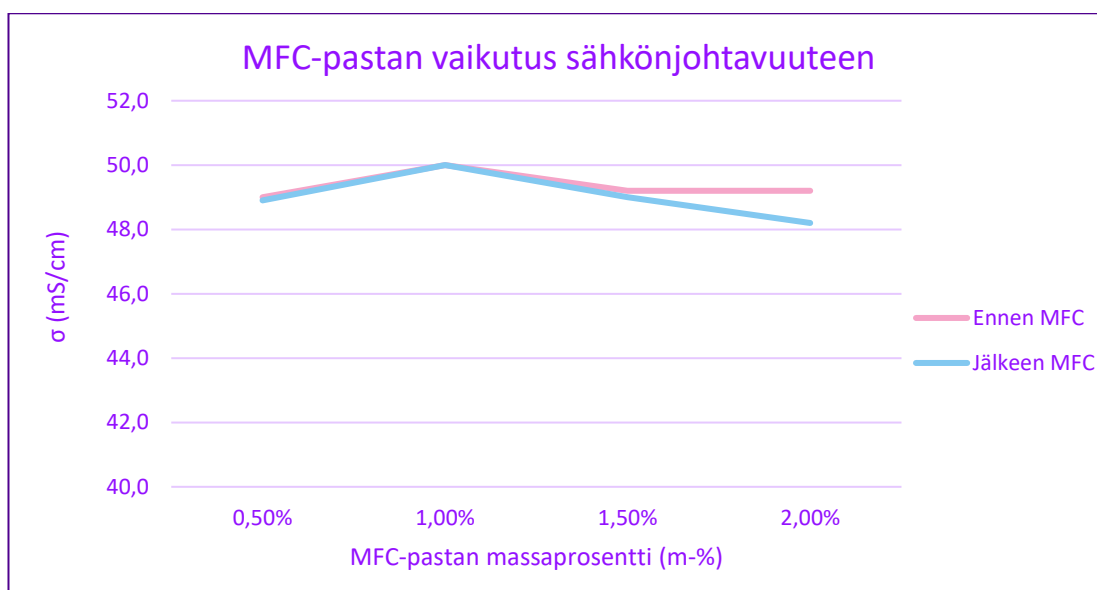
**MFC-pastan lisäämisen

MFC-pastan lisäämisen vaikutusta suolaliuoksen pH-arvoon tarkastellaan kuviossa 5. Kuvioon on merkitty vihreällä katkoviivalla neutraali pH. Kuviosta voidaan nähdä, että MFC-pastan lisääminen laskee dispersion pH-arvoa keskimäärin 0,4 pH-astetta ja pH-arvoa laskeva vaikutus vahvistuu mitä suurempi MFC-pastan massaosuus on. MFC-pastan lisäämisen jälkeen suspensioiden pH on hyvin lähellä neutraalia pH:ta.



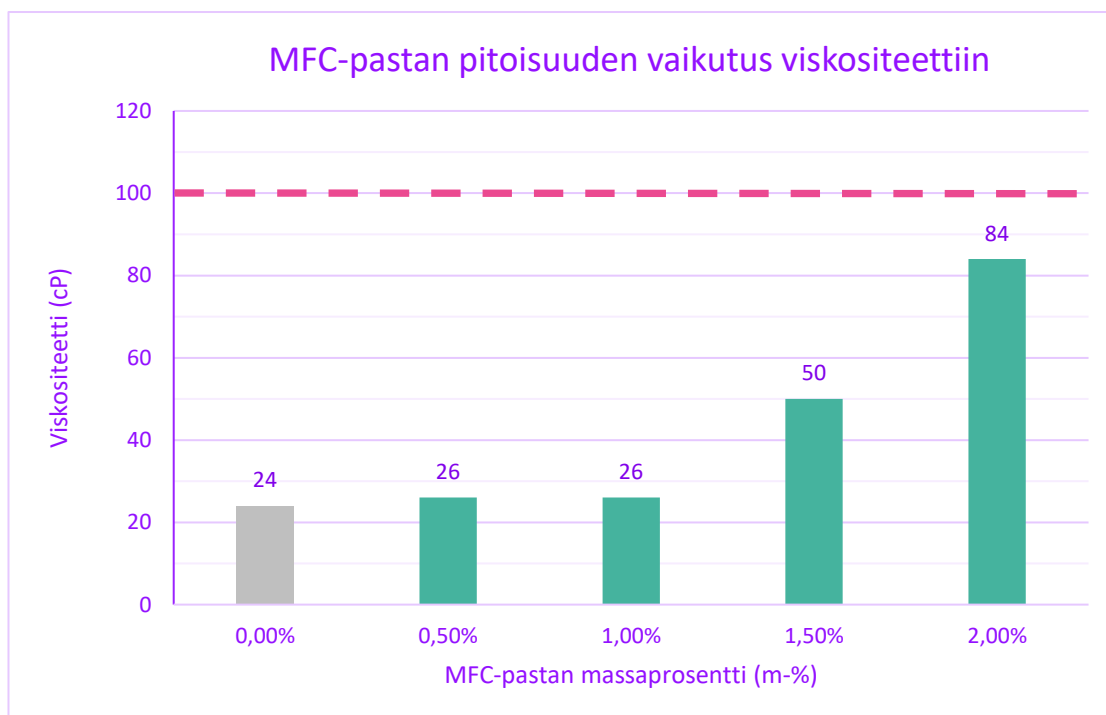
KUVIO 5. MFC- pastan vaikutus dispersion pH-arvoon.

Kuvio 6 kuvaa MFC-pastan pitoisuuden vaikutusta dispersion sähkönjohtavuuteen σ mikrosiemenseinä senttimetriä kohti. Kuviosta nähdään, että 1,5 m-%:ia matalampina pitoisuuksina MFC-pastan lisääminen ei vaikuta dispersion sähkönjohtavuuteen merkittävästi, mutta 2,0 m-%:n pitoisuus laski testeissä sähkönjohtavuutta 1 mS/cm:n verran. Kuviota tarkastelemalla huomattiin, että MFC-pastan lisääminen laskee dispersion sähkönjohtavuutta.



KUVIO 6. MFC-pastan lisäämisen vaikutus dispersion sähkönjohtavuuteen.

MFC-suspensioiden viskositeetti esitetään kuviossa 7. Kuvioon on otettu mukaan pohjaliuoksen viskositeettiarvo muutosten havainnollistamisen helpottamiseksi. Kaikilla tutkituilla MFC-pastan pitoisuuksilla viskositeetti on korkeampi kuin pohjaliuoksella. Ero korostuu MFC-pastan pitoisuuden kasvaessa, 2,0 m-%:n MFC-pastasuspensiolla on kaikkein korkein viskositeettiarvo 84 cP, joka lähestyy hyvän ruiskutettavuuden rajaa 100 cP, joka on merkitty kuvaan punaisella katkovii-valla.



KUVIO 7. MFC-pastan pitoisuuden vaikutus viskositeettiin.

4.3. CMC tartunta-aineena

Kuivan karboksyyylimetyyliselluloosarakeen käyttäytymistä MFC-pastan sijaan tutkittiin vertailun mahdollistamiseksi samalla neljällä massaprosenttipitoisuudella kuin MFC:tä; 0,5 m-%:ia, 1,0 m-%:ia, 1,5 m-%:ia ja 2,0 m-%:ia. Käytetty CMC-tuote on Nouryonin FINNFIX 10, joka on kuivaa jauhetta. Suspensioita varten on valmistettu pitoisuudeltaan 39 m-%:n magnesiumsulfaattiliuos (tiheys 1,32 g/cm³), joka on sama kuin MFC-testeissä verrattavuuden mahdollistamiseksi. Suolaliuoksen ominaisuudet on mitattu, jotta voidaan varmistaa sen vastaavuus MFC-testeissä käytetyn liuoksen kanssa. FF10 dispergoimiseen on käytetty sekoitinta Wika Basic, joka todettiin riittäväksi edellisissä kokeissa.

Kaikille CMC-suspensioiden pitoisuuksille ja pohjaliuokselle on tehty samat mitaukset ja laskut kuin MFC-kokeissa, jotka on kerrottu kappaleessa 4.3. Kaikki tutkimustulokset on kirjattu liitteestä 3 löytyvään tutkimuspäiväkirjaan. CMC:n tarunta-aineena toimimista koskevan tutkimuksen kannalta tärkeimmät mittaustulokset löytyvät taulukosta 3.

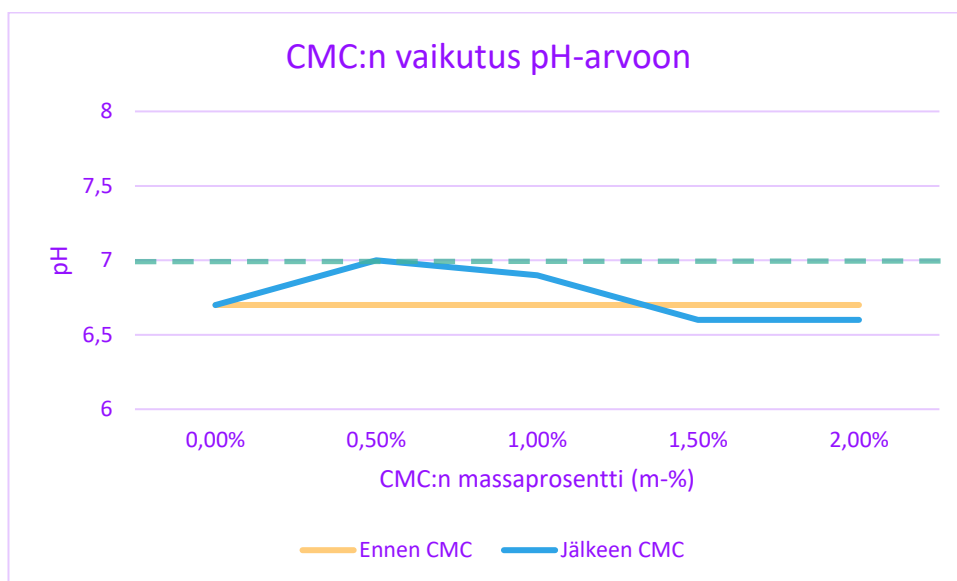
TAULUKKO 3. CMC:tä sisältävien näytteiden mittaustulokset.

CMC:tä sisältävien näytteiden ominaisuudet				
Lämpötila T (°C)			Tiheys ρ (g/cm ³)	
Näyte	Ennen**	Jälkeen**	0,50 %	1,23
0,50 %	22,9	24,0	1,00 %	1,20
1,00 %	22,9	23,5	1,50 %	1,31
1,50 %	28,9	24,3	2,00 %	1,27
2,00 %	21,6	25,3	Viskositeetti η (cP)	
Happamuus (pH)			Vesi	4,0
Näyte	Ennen**	Jälkeen**	0,50 %	42,0
0,50 %	6,7	7,0	1,00 %	36,0
1,00 %	6,7	6,9	1,50 %	34,0
1,50 %	6,7	6,6	2,00 %	30,0
2,00 %	6,7	6,6	Sähkönjohtokyky σ (mS/cm)	
Massa (CMC-rae) m_{CMC} (g)			Vesi	0,183
Näyte	teor.	tod.	0,50 %	47,300
0,50 %	1,625	1,641	1,00 %	45,000
1,00 %	3,250	3,272	1,50 %	46,000
1,50 %	4,830	4,857	2,00 %	42,500
2,00 %	8,200	8,226	Sekoitusnopeus v (rpm)	
Sekoitus aika t (min)			0,50 %	960-1200
0,50 %	40		1,00 %	960
1,00 %	30		1,50 %	960
1,50 %	30		2,00 %	960
2,00 %	30			

*MgSO₄ lisäämisen

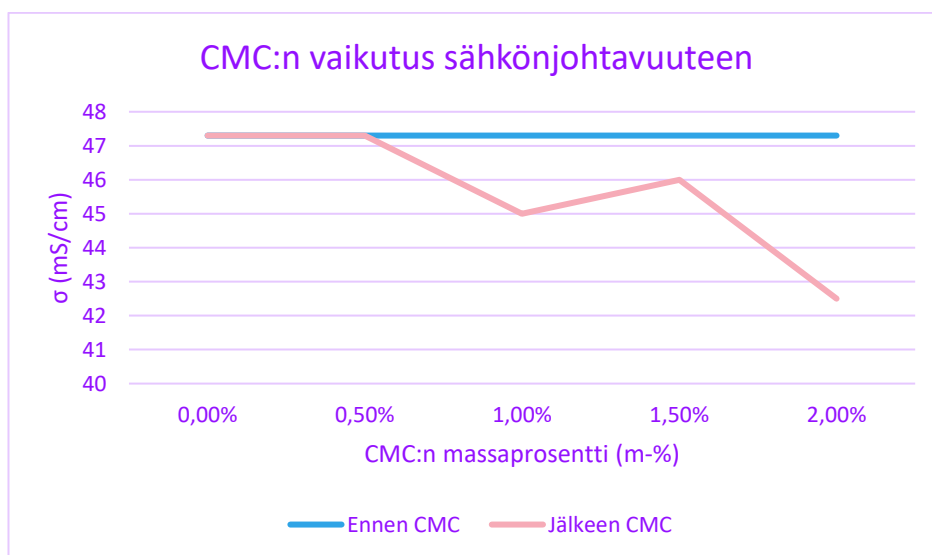
**CMC:n lisäämisen

CMC:n lisäämisen vaikutusta suolaliuoksen pH-arvoon esitellään kuviossa 5. Kuviioon on merkitty vihreällä katkoviivalla neutraali pH. Kuviosta voidaan nähdä, että CMC:n lisääminen kasvattaa suspension pH-arvoa 0,5 m-%:n ja 1,0 m-%:n pitoisuuksilla, mutta laskee sitä 1,5 m-%:n ja 2,0 m-%:n pitoisuuksilla. CMC:n lisäämisen jälkeen suspensioiden pH pysyttelee lähellä 7 pH:ta. Sen lisääminen vaikuttaa vähemmän pH-arvoon kuin MFC-pastan lisääminen.



KUVIO 8. CMC:n pitoisuuden vaikutus pH-arvoon.

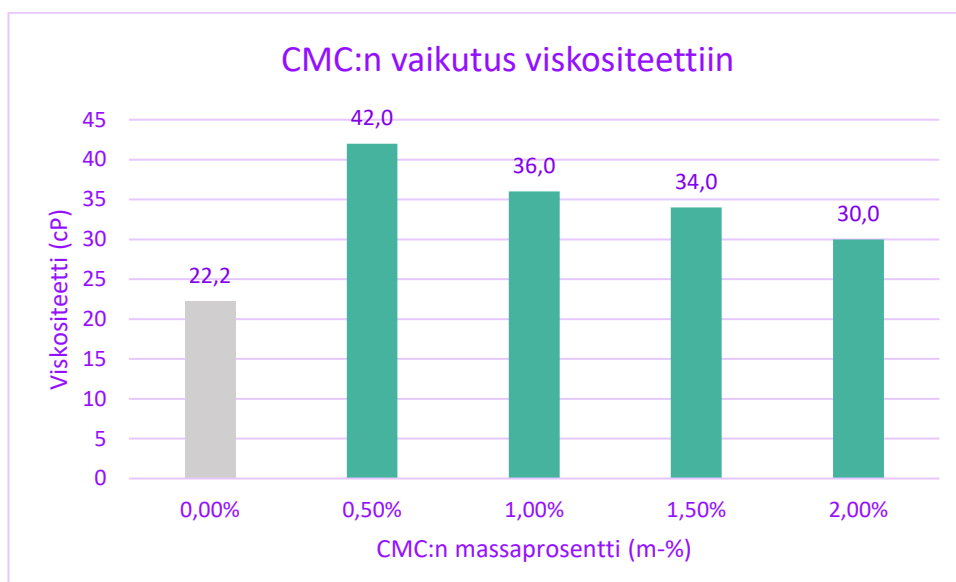
Kuviossa 9 kuvataan CMC:n pitoisuuden vaikutusta dispersion sähkönjohtavuuteen. Kuviosta nähdään, että CMC:n lisääminen laskee dispersion sähkönjohtavuutta 1,0 m-%:n pitoisuudesta alkaen. 2,0 m-%:n pitoisuus vähentää sähkönjohtavuutta kaikkein eniten, 5,2 mS/cm. CMC vaikuttaa suspension sähkönjohtavuuteen huomattavasti enemmän kuin MFC-pasta.



KUVIO 9. CMC-pitoisuuden vaikutus sähkönjohtavuuteen.

CMC-suspensioiden viskositeettia tarkastellaan kuviossa 7. Kuvioon on otettu mukaan pohjaliuoksen viskositeettiä muutosten havainnollistamiseksi. Kaikilla tutkituilla CMC-pitoisuuksilla viskositeetti on korkeampi kuin pohjaliuoksella ja

CMC-suspensioiden viskositeetti jää pienemmäksi kuin 1,5 m-%:n ja 2,0 m-%:n MFC-pastasuspensioissa, mutta on suurempi kuin 0,5 m-%:n ja 1,0 m-%:n MFC-pastasuspensioissa. Suspension viskositeetti on suurin kaikkein pienimmällä CMC-pitoisuudella 0,5 m-%:a ja se laskee pitoisuuden kasvaessa. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että 0,5 m-%:n pitoisuudessa suurempi osa siitä pääsee liukenemaan suolaliuokseen.



KUVIO 10. CMC-pitoisuuden vaikutus viskositeettiin.

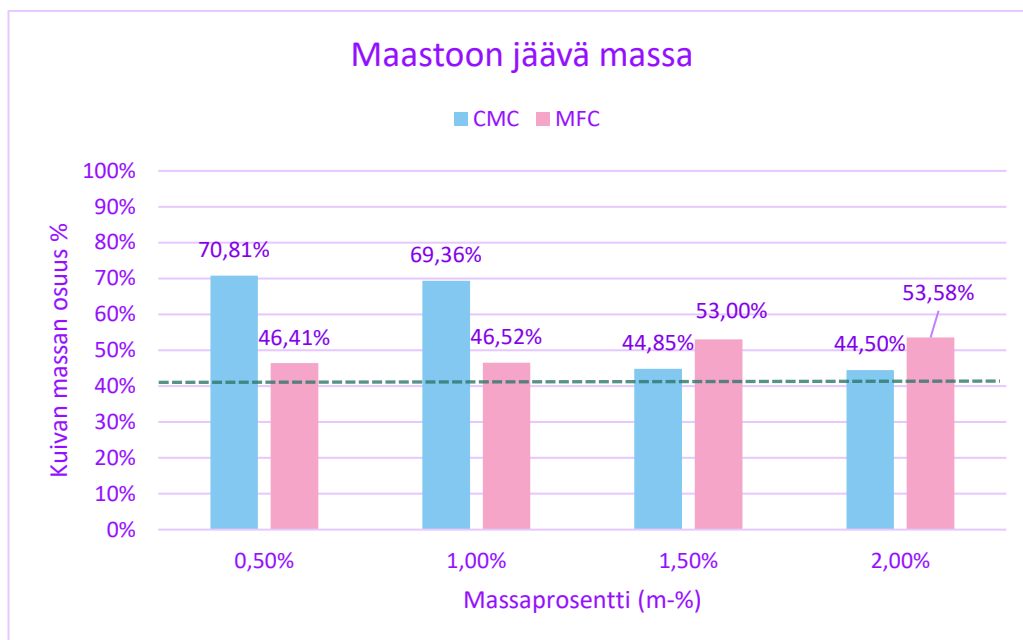
4.4. Retentio-ominaisuudet simuloidussa metsämaastossa

Sekä MFC-pasta- että CMC-suspensioiden maastoretenttiä on tutkittu kaikilla massaprosenttipitoisuuksilla luvussa 4.4. kuvatulla tavalla. Retentio-ominaisuuksia arvioitiin mittaamalla, kuinka paljon suihkutetusta liuoksesta pysyy maastossa verrattuna märän näytteen painoon ja verrattuna kontrolliin, jossa ei ole lainkaan tartunta-ainetta. Mittaukset löytyvät kokonaisuudessaan liitteistä 2 ja 3, kohdasta suihkutuskokeet.

4.4.1 Laskennalliset tulokset

Tässä kappaleessa esitetään retentio-ominaisuuksien mittauksista muodostetut kuviot 11 ja 12. Kuvio 11 kertoo maastoon jäävän massan määrän prosentteina

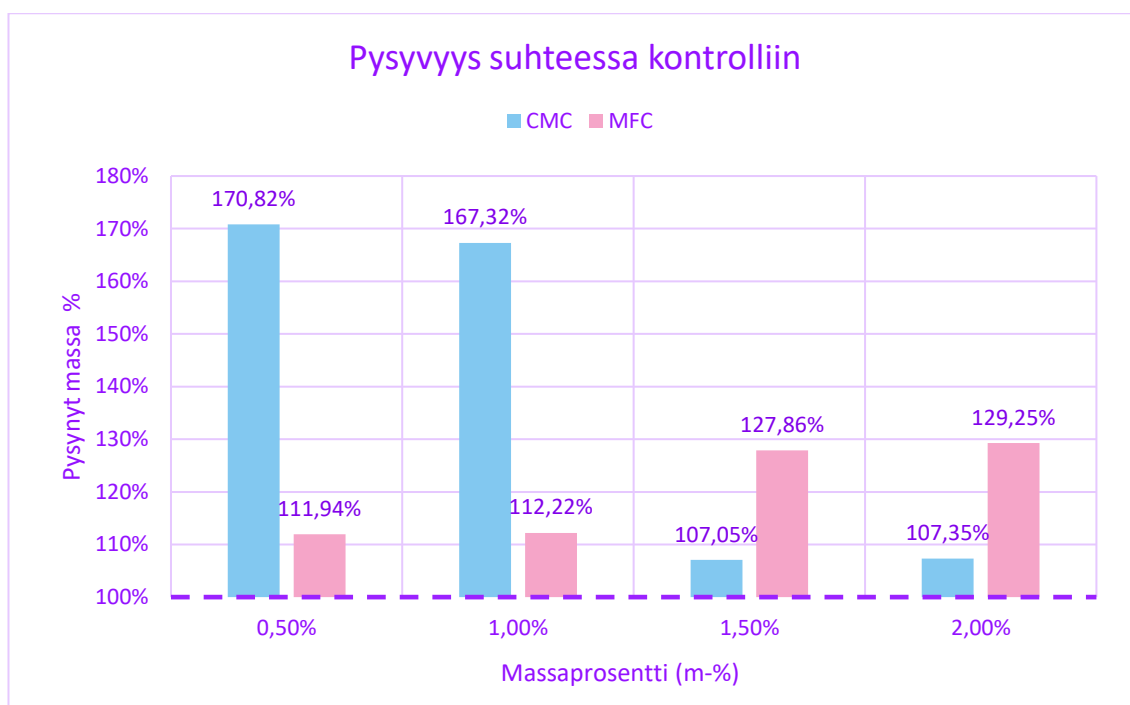
kullekin näytteelle, kuviossa 12 tulokset esitetään suhteutettuna kontrollinäytteeseen.



KUVIO 11. Maastoon jäävän massan prosenttiosuus kosteasta massasta.

Kuviossa 11 esitetään MFC-pastan ja CMC:n ruiskutuksesta maastoon jäävän massan prosenttiosuus kosteasta suspensiosta. Kuviossa on merkitty kontrollin eli 0,0 %:a tartunta-ainetta sisältävän dispersion arvoa 41,45 %:a vihreällä katkoviivalla. Maastoon jäävä massa indikoi, paljonko tartunta-aine auttaa kosteuden säilymistä näytteessä.

Kuviosta nähdään, että molemmat tartunta-aineet auttavat veden pysymistä maastossa. MFC-pasta ja CMC:n tuloksia vertaamalla nähdään, että MFC-pastan tulokset ovat pitoisuuksissa keskenään samankaltaisempia kuin CMC:n tulokset, joissa nähtiin jopa 26 %:n hajontaa. MFC-pastan pitoisuuksista paras oli 2,0 m-%:ia, CMC:n pitoisuuksista 0,5 m-%:ia, joka oli myös testin korkein, ollen lähes 30 %:a kontrollia ja 17 %:a parasta MFC-suspensiota parempaa. Testin heikoin oli 2,0 m-%:n CMC, joka oli vain 3,05 %:a parempi kuin kontrolliliuos. MFC-pastan pitoisuuksista heikoimmaksi osoittautui 0,5 m-%:n MFC-suspensio, joka oli kuitenkin noin viisi prosenttia kontrollia parempi.



KUVIO 12. Retentio suhteessa kontrolliin (100 %).

Kuvio 12 käsittelee näytteiden maastoretentiot suhteessa kontrolliin, joka edustaa 100 %:ia. Kontrolli on merkitty kuvaan tummalla katkoviivalla. Testi osoittaa 1,0 m-%:n ja 0,5 m-%:n CMC-näytteen ylivoimaisuuden, jotka säilyttävät massaa lähes puolet enemmän kuin kontrolli. Pienemmät MFC-pastan pitoisuudet ja suurimmat CMC-pitoisuudet olivat kaikkein heikoimpia, käytettyjen tartunta-aineiden retentio-ominaisuudet ainakin näillä pitoisuuksilla toimivat päinvastaisesti toisiinsa verrattuna.

4.4.2 Visuaaliset tulokset

Suihkutusnäytteitä voidaan tarkastella myös visuaalisesti. Kun vesi haihtuu näytteestä, jäljelle jää tartunta-ainetta ja suolaa sekä mahdollisesti vettä. Vähän vettä sisältävät kiteet ovat valkoisia ja opaakkeja, enemmän vettä sisältävät kiteet ovat läpinäkyviä. Tässä kappaleessa esitellään retentiokokeiden visuaaliset tulokset kuvissa 15 ja 16.



KUVA 15. 0,0 m-%:n näyte. 1,5 m-%:n MFC-pasta-näyte.

Kuvassa 15 voidaan nähdä ero puhtaaksi magnesiumsulfaatiksi kuivuneen näytteen ja hyvin vettä säilyttävän näytteen ero. 1,5 m-%:ia MFC-pastaa sisältävässä näytteessä kiteet ovat läpikuultavia ja peittävämpiä kuin pelkkää suolaa sisältävässä näytteessä. 0,0 m-%:n näytteen kiteet ovat pienempiä ja ne eivät peitä turvetta yhtä yhtenäisesti.



KUVA 16. MFC-pastaa sisältävien näytteiden erot retentiokokeessa.

Kuvassa 16 on esitelty kaikkien MFC-pastaa sisältävien näytteiden kiteytyminen 8 päivän aikana. Kuvasta nähdään, että heikoimmin suoriutui 0,5 m-%:n näyte, jossa on melko paljon valkoiseksi kuivunutta suolaa, jonka rakenteessa on liian vähän MFC-kuituja, jotta se voisi auttaa veden pysymisessä kiderakenteessa. Parhailta näyttävät 2,0 m-%:n ja 1,5 m-%:n näytteet, joissa ei näy lainkaan valkoiseksi kuivunutta suolaa. Parhaiten turpeen pinnan peittää 2,0 m-%:n näyte.

4.5. Stabiiliusominaisuudet

MFC-pasta- ja CMC-suspensioiden stabiiliusominaisuuksia on mitattu havainnoinnalla aistien varaisesti kaikkien pitoisuuksien ominaisuuksia tietyin aikavälein luvussa 4.5. kuvatulla tavalla. Havainnot on esitetty kokonaisuudessaan liitteessä 4. Tässä luvussa esitellään kuvien avulla tartunta-aineiden erot säilyvyydessä.

4.5.1 Dispersiokertoimet

Kaikille eri MFC- ja CMC-pitoisuuksia sisältäville suspensioille laskettiin kolloidaalisesta stabiiliudesta kertova dispersiokerroin DC kaavan 4 esittämän menetelmän mukaisesti. Lasketut tulokset esitetään taulukossa 4.

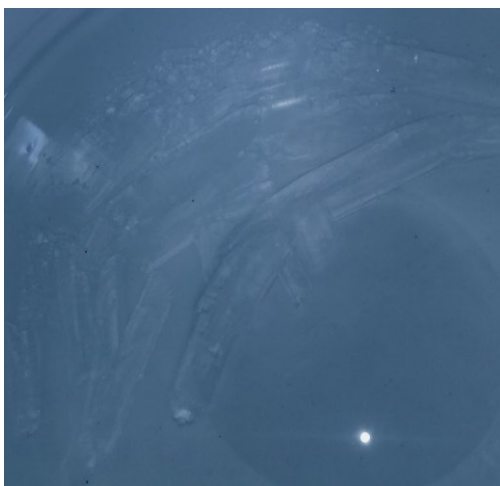
TAULUKKO 4. Dispersiokertoimet: MFC-pasta, CMC.

Dispersiokerroin DC		
Näyte	MFC	CMC
0,5 m-%	0,966	0,932
1,0 m-%	0,969	0,913
1,5 m-%	0,980	0,987
2,0 m-%	1,000	0,958

Taulukon 2 tuloksista nähdään, että kaikki MFC-pastasuspensiot voidaan olettaa hyvin kolloidaalisesti stabiileiksi. CMC on myös pääasiassa hyvin stabiilia, mutta 1,0 m-%:n ja 0,5 m-%:n pitoisuuksissa huomataan stabiiliuden heikkenemistä. Kaikki tulokset ovat hyvin lähellä täydellistä kolloidaalista stabiiliutta (1,0), jonka saavuttaa kuitenkin vain 2,0 m-%:n MFC-pastasuspensio.

4.5.2 Kontrolliliuos

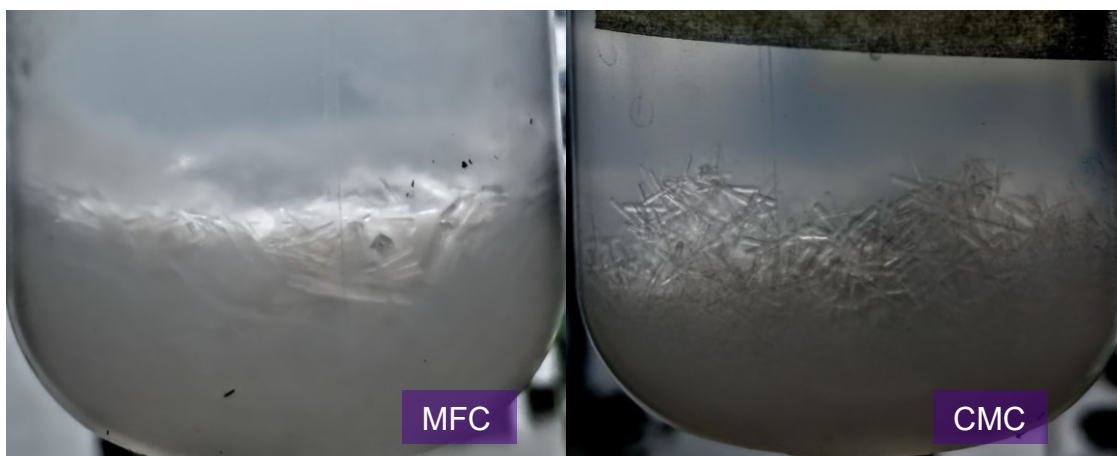
Kontrollina käytettiin 39 m-%:n pitoista MgSO_4 -vesiliuosta, joka laitettiin 250 ml:n ilmatiiviiseen astiaan ja sitä tarkkailtiin muiden näytteiden tavoin kappaleessa 4.5. kuvatulla tavalla. Kuvassa 17 esitellään 7 vuorokauden kuluttua säilytysastian pohjalle muodostuneet kiteet, jotka ovat suuria, litteitä, eikä niitä ole määrällisesti paljon.



KUVA 17. MgSO_4 -liuos 7 vrk kuluttua.

4.5.3 CMC- ja MFC-suspensiot 2°C:n säilytyslämpötilassa

Lämpötilan vaikutusta säilymiseen testattiin edellisten testien perusteella parhaiksi todetuilla pitoisuuksilla kullekin tartunta-aineelle. Pitoisuudeltaan 2,0 m-%:ia MFC-pastaa sisältävälle näytteelle ja 0,5 m-%:n CMC-näytteelle toteutettiin säilymiskoe kappaleessa 4.5. kuvatulla tavalla. Kuvassa 18 esitellään näytteiden tila 24 tunnin kuluttua kokeen alkamisesta.

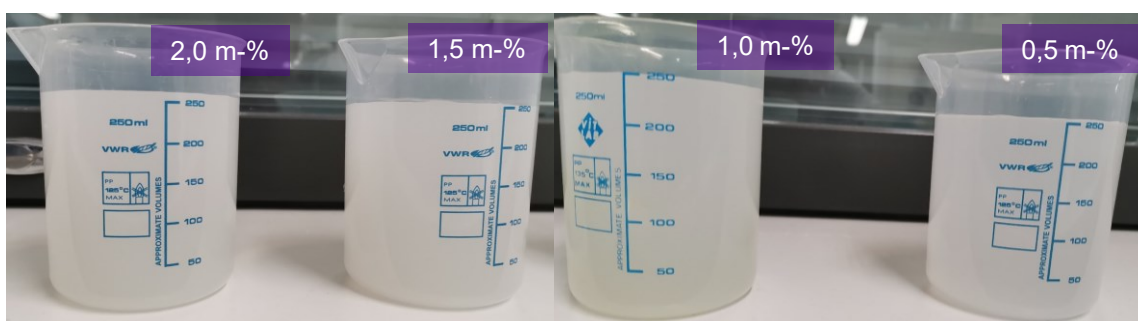


KUVA 18. 2,0 m-%:n MFC-pastanäyte, 0,5 m-%:n CMC-näyte, $T=2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=24\text{ h}$.

Minuuttitasolla ei tapahtunut muutoksia, mutta 24 h kuluttua molemmissa näytteissä tartunta-aine oli laskeutunut astian pohjalle, ja seokseen oli muodostunut runsaasti pieniä kiteitä. MFC-näytteessä kiteet ovat hieman pidempiä ja paksumpia kuin CMC-näytteessä, jossa kiteet ovat todella pieniä ja neulasmaisia ja niitä on runsaasti. Kiteiden muodostuminen johtuu magnesiumsulfaatin liukenevuuden huonontumisesta lämpötilan laskiessa (s. 14). Liuos on kylläistä ja liukene-maton suola kiteytyy uudelleen.

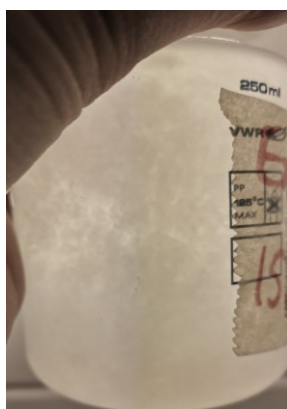
4.5.4 MFC 22 °C:n säilytyslämpötilassa

MFC-suspensioiden säilymistä testattiin kappaleessa 4.5. kuvatulla tavalla. Kuvassa 19 on näkyvillä suspensioiden tila kokeen alussa. Suspensiot ovat opaakkeja ja visuaalisesti homogeenisia.



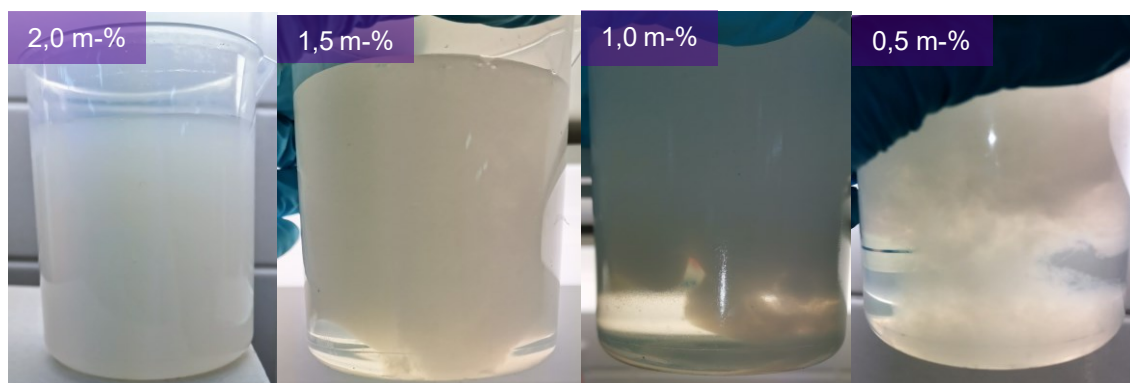
KUVA 19. MFC-suspensiot kokeen alussa.

0,5 m-%:n pitoisessa MFC-näytteessä oli nähtävissä flokkulaatiota jo 1 h kuluttua, joka nähdään kuvassa 20. Kuvassa näkyy selkää kuitujen kasaantumista ja suspensio ei ole enää homogeeninen.



KUVA 20. 0,5 m-%:n MFC-pastanäyte 1 h kuluttua.

Kolmen päivän aikana tapahtuneet muutokset esitellään kuvassa 21. 2,0 m-%:n näytteessä ei ole tapahtunut muutoksia, mutta 1,5 m-%:n näytteessä MFC on flokkuloitunut ja erottunut ylös, kuten myös 1,0 m-%:n näytteessä. 0,5 m-%:n pitoisessa näytteessä MFC on flokkuloitunut enemmän kuin separoitunut, kuvassa näkyy sekä astian pinnassa että pohjalla MFC-massaa. Näytteissä separaatio näkyy niin, että näytteessä on näkyvissä kohtia, joissa on vain täysin kirkasta ja läpinäkyvää nestettä; suolaliuosta, jossa ei ole kuituja.



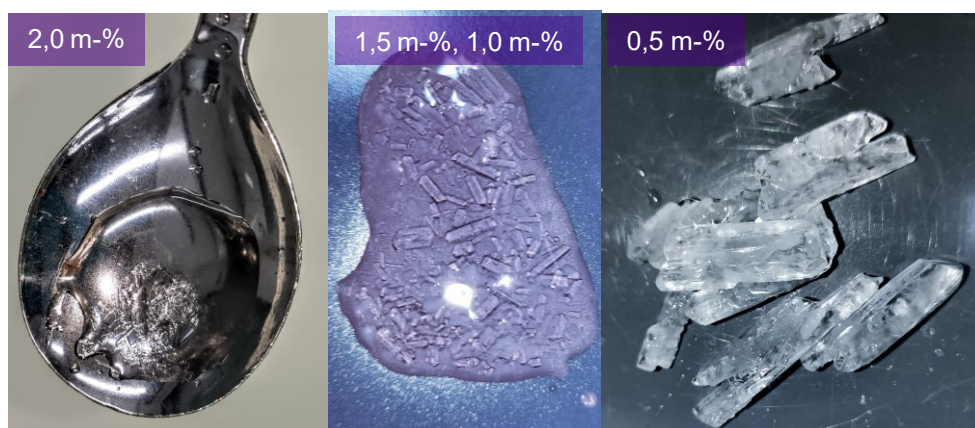
KUVA 21. MFC-näytteet 3 päivän kuluttua.

2,0 m-%:n MFC-näytteessäkin tapahtuu separaatio ja MFC laskeutuu astian pohjalle (kuva 22). Vain pieni osa puhtaasta suolaliuoksesta erottuu ylös ja suolaliuosfaasi on tässä näytteessä pienempi kuin se oli muissa näytteissä vain 3 vuorokauden kuluttua.



KUVA 22. MFC-pastapitoisuudeltaan 2,0 m-%:n näyte 14 vrk kuluttua.

MFC-pastaa sisältävissä suspensioissa on muodostunut kiteitä, jotka näkyvät kuvassa 23. 2,0 m-%:n suspensiossa muodostui pieni määrä hyvin pieniä, kapeita kiteitä 14 vrk kuluttua, muissa pitoisuuksissa kiteitä muodostui 7 vrk kuluttua. 1,5 m-%:n ja 1,0 m-%:n näytteissä kiteet olivat pieniä ja niiden muoto ja koko vaihtelivat keskenään hieman, osan ollessa ohuita ja pitkiä, kun osa oli hieman paksumpia ja lyhyempiä. MFC-pastaa 0,5 m-%:n pitoisissa suspensioissa syntyi keskikokoisia, ortorombisia kiteitä, jotka olivat kiinni toisissaan ja muodoltaan suorakaidetta muistuttavia.



KUVA 23. MFC-suspensioissa muodostuvia kiteitä.

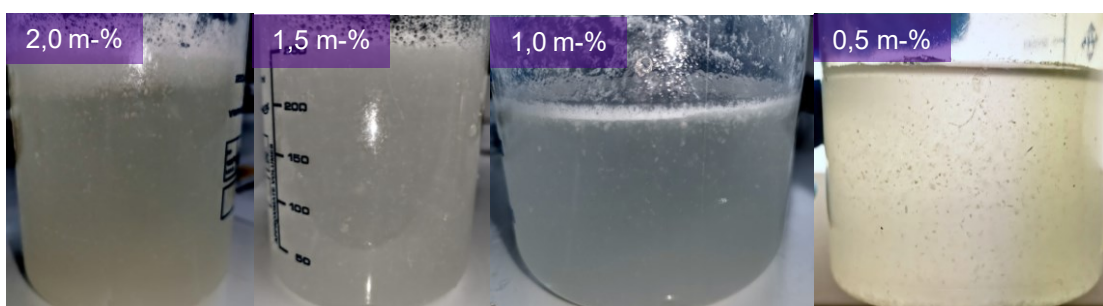
Testien parasta MFC-pastapitoisuudeltaan 2,0 m-%:n pitoista suspensiota tarkasteltiin vielä 45 vrk kuluttua. Suspensioon on syntynyt yksi, tämän tutkimuksen mittakaavassa hyvin suuri kideklusteri ($12 \times 6 \times 6$ cm), jonka kidemuoto on ortorombinen. Kuvassa 24 näky kiteen rakenteeseen jäänyttä MFC-kuitua maitomaisena epäpuhtautena kiteessä.



KUVA 24. 2,0 m-%:ia MFC-pastaa sisältävään suspensioon syntynyt kiderypäs.

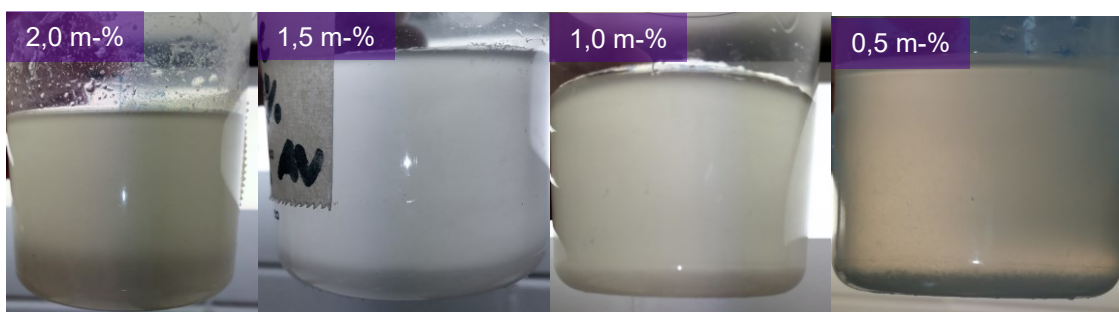
4.5.5 CMC 22°C säilytyslämpötilassa

CMC-suspensioiden säilymistä testattiin samalla tavalla kuin MFC:tä sisältäviä verrattavuuden mahdollistamiseksi. Kuvassa 25 esitetään suspensioiden tila kokeen alussa. Suspensioissa CMC-partikkelit ovat dispergoituneet seokseen tasaisesti. 1,0 m-%:n ja vielä selkeämmin 2,0 m-%:n seoksissa paksuimmat, vähiten nestettä absorboineet ja siksi kevyimmät partikkelit ovat nousseet pintaan.



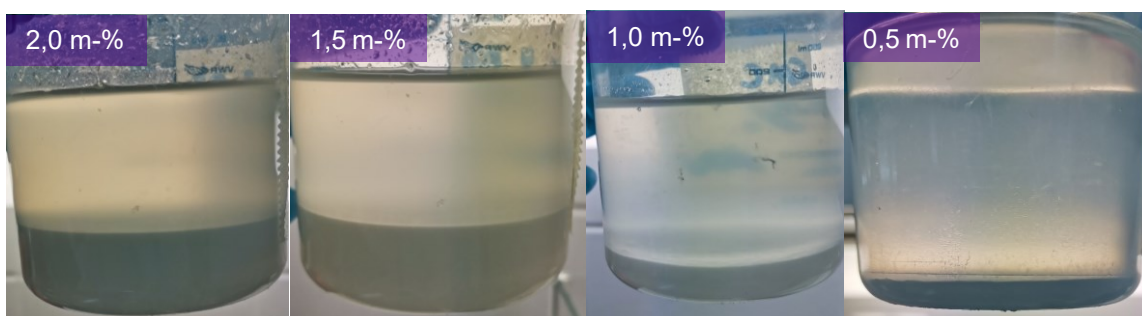
KUVA 25. CMC-suspensiot kokeen alussa.

Taulukosta 3 nähdään, että CMC-suspensioissa stabiiliuden muutokset alkavat jo minuuttitasolla, paitsi 0,5 m-%:n pitoisen suspension kohdalla. Kuvassa 26 esitetään suspensioiden ensimmäinen nähtävissä oleva muutos: 2,0 m-%:n suspension erottuminen 4 minuutin kuluttua, 1,5 m-%:n suspension erottuminen 6 minuutin kuluttua, 1,0 m-%:n erottuminen 10 minuutin kuluttua ja 0,5 m-%:n erottuminen 45 minuutin kuluttua. Kaikki suspensiot ovat sakeita, eikä kaikki CMC suspensiossa ole separoitunut.



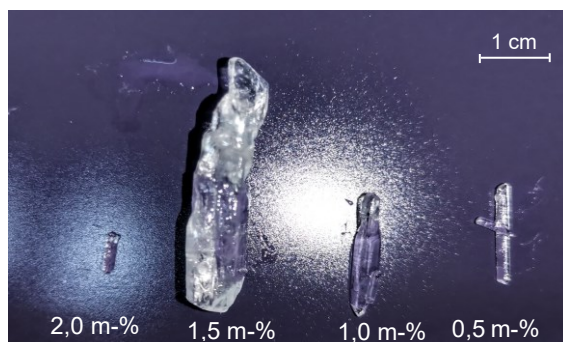
KUVA 26. CMC-näytteet muutosten alkaessa.

Kolmen päivän kuluttua kaikissa CMC-suspensioissa suuri osa tartunta-aineesta on separoitunut astian pohjalle (kuva 27). Nestepitoisempi faasi on kuitenkin edelleen melko sakea, eli kaikki tartunta-aine ei ole painunut pohjalle. Pitoisuudeltaan 0,5 m-%:n CMC-näyte näyttää parhaalta, mutta siinäkin kriittinen erottuminen on jo tapahtunut.



KUVA 27. CMC-suspensiot 3 päivän kuluttua.

CMC-suspensioissa syntyi kiteitä, joita esitellään kuvassa 28. 2,0 m-%:n suspensiossa löydettiin syntyneen paljon hyvin pieniä kiteitä 7 vuorokauden kuluttua. 1,5 m-%:n suspensiossa syntyi 14 vrk aikana suuria, ortorombisia kiteitä, jotka ovat kokeessa löydetyistä suurimpia. Suuren kiteen rakenteessa on kuvassa 28 nähtävissä siihen kapseloituneita CMC-partikkeleita. 1,0 m-%:n suspensiossa syntyi 7 vrk aikana paljon keskikokoisia, epäsymmetrisiä kiteitä. 0,5 m-%:n suspensiossa syntyi 14 vrk aikana muutamia neulasmaisia pitkiä ja kapeita kiteitä, joitten rakenne oli epäsymmetrinen. Kuvassa 28 näkyy pääkiteestä sivulle kasvava pienempi kide.



KUVA 28. CMC-suspensioista löydetty kidekoot.

0,5 m-%:n pitoista CMC-suspensiota tarkkailtiin vielä 45 vrk kuluttua. Kuvassa 29 esitetään siinä tapahtuneet muutokset. Tässä ajassa sekä suspension pintaan että pohjalle on syntynyt pitkiä ja litteitä kiteitä. Pohjalla olevat kiteet kasvavat ylöspäin ja pinnan kiteet alaspäin.



KUVA 29. 0,5 m-%:n CMC-suspensio 30 vrk kuluttua.

4.6. Virhetarkastelu

Tuloksiin sisältyy aina virheen mahdollisuus. Mittalaitteilla tehdyissä testeissä virhettä voi aiheuttaa mittalaite itsessään sekä testin tekijä. Mittalaitteiden mitta-alueet ja virheet esitetään taulukossa 5.

TAULUKKO 5. Mittalaitteiden virhemarginaalit.

Mittalaite	Mitta-alue	Virhemarginaali
Scaltec SSH94	15 kg	$\pm 0,5$ g
Radwag WLC 6/A2/C/2	6 kg	$\pm 0,1$ g

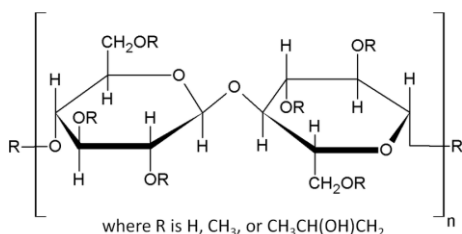
Radwag S 6000/C/2	6 kg	±0,01 g
Radwag PS 600/C/2	600 g	±0,001 g
SCHOTT handylab LF 11	0–199,9 mS/0–1999 µS –5,0...105,0 °C	±0,5 %
HANNA pHep	0,0–14,0 pH/0,0–50,0 °C	±0,2 pH/±0,5 °C
Brookfield DV-II+	4–6 000 000 cP	± 1,0 %
BGS DT-F100	–20 °C...80 °C	±1 °C
Mitta-astia	20 °C	±5 ml

Mittausten toteuttajan toiminnasta johtuvaa virhettä on vaikeaa arvioida, mutta jonkin verran inhimillisestä virheestä johtuvaa vaihtelua tapahtuu aina. Mittalaitteistoon tutustuttiin huolella ennen kokeiden aloittamista, mikä vähentää virheen määrää. Retention koemenetelmää muutettiin huomattavasti alkuperäisen menetelmän epätarkkuuden vuoksi. Alkuperäisessä menetelmässä nestettä menetettiin jo suihkutuspaiheessa määrä, joka ei ollut mitattavissa.

5 TARTUNTA-AINEVAIHTOEHDOT MAAILMALLA

Jos otetaan lähtökohdaksi palonestoaineen kehitykselle luontoystävällisyys, täytyy sen sisältämän tartunta-aineen olla maatuva, eikä se saa olla toksista vesieliöille tai vaarallista luonnolle. Palonestoaineen ominaisuuksien kannalta olisi edullista, että tartunta-aine olisi vesiliukoista tai ainakin veteen dispergoituvaa ja hinnaltaan edullista. Eräs vaatimukset täyttävä vaihtoehto on selluloosajohdannaisien, kuten etyyli- ja metyyli-selluloosien käyttäminen. Tässä opinnäytetyössä käsiteltiin karboksyyli-metyyli-selluloosaa, joka osoittautui potentiaalisesti materiaalivaihtoehdoksi mikrofibrilloidulle selluloosalle. CMC:tä valmistaa Suomessa Nouryon, saksassa BCD-Chemie ja italiassa Mare. MFC:tä valmistavat jo pelkäänsä euroopassa monet valmistajat; Suomessa Stora Enso, Norjassa Borregaard ja Sveitsissä WEIDMANN.

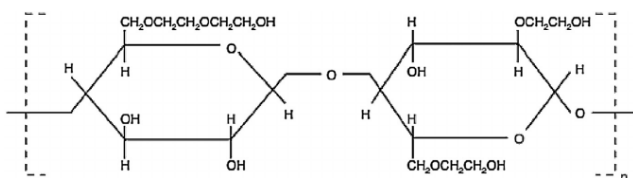
Vaihtoehto CMC:lle on hypromelloosinakin tunnettu hydroksipropyylimetyyli-selluloosa, eli HPMC. HPMC on selluloosan eetteri, joka on hydrofiilinen eli veteen liukeneva, biohajoava materiaali (Basheer Ahamed et al. 2017, ch. 2.1.8.), jonka kemiallinen rakenne esitellään kuvassa 30. HPMC:llä on CMC:n verrattuna korkeampi retentio ja se muodostaa nesteessä kuitumatriisin, joka johtaa sopivissa konsentraatioissa ei-newtonilaisen fluidin syntymiseen. Mitä korkeampi hypromelloosin pitoisuus on, sen parempi retentio ja korkeampi viskositeetti. Yksi hypromelloosin eduista on sen muokattavuus; sitä on saatavilla eri molekyylipainoina, joiden ominaisuudet vaihtelevat laajasti. HPMC on jo laajalti käytössä lääketieteen sovelluksissa. Sitä valmistavat Euroopassa saksalainen Caesar & Lorentz GmbH, Yhdysvalloissa Dow Chem ja Etelä-Koreassa Lotte Fine Chemical.



KUVA 30. Hypromelloosin kemiallinen rakenne. (Quinten 2011, 84)

Kolmas vaihtoehto on hydroksietyyliselluloosa (HEC), joka on selluloosan etyylietteri. HEC on biohajoava, myrkytön, hydrofiilinen ja ei-ioninen selluloosajohdannainen (Khalid et al. 2020, 289). Se on kylmään ja kuumaan veteen helposti liukenevaa polymeerijauhetta, joka sitoo hyvin vettä ja tuottaa liuokseen korkean viskositeetin (Di Giuseppe 2018). HEC on vesiretentioltaan HPMC:tä parempi, johtuen siitä, että sen rakenteessa olevat funktionaaliset osat ovat hydrofiilisiä (kuva 31), kun HPMC:n rakenteessa on myös inerttejä metyyliiryhmiä (kuva 30).

Myös HEC:n ominaisuudet vaihtelevat suuresti sen molekyylipainon mukaan, ja yksi sen hyvistä puolista on ominaisuuksien helppo muokattavuus kuhunkin käyttötarkoitukseen sopivaksi kemiallisesti (Di Giuseppe 2018). HEC:tä valmistavat Euroopassa esimerkiksi ruotsalainen Terracore ja saksalaiset BCD Chemie ja TER Chemicals.



KUVA 31. Hydroksietyyliselluloosan kemiallinen rakenne. (Hussain et al. 2014, 239)

6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli määritellä säilymisen ja funktionaalisuuden kannalta ihanteellisimmat parametrit palonestodispersion peruskomponenteille, tartunta-aineelle ja suolalle. Olennaisimmat parametrit ovat suolan ja tartunta-aineen pitoisuus, joita selvitettiin kaikissa toteutetuissa kokeissa. Muita parametrejä ovat säilytyslämpötila ja -aika. Lisäksi tutkittavana oli CMC:n toiminta vaihtoehtoisena tartunta-aineena sekä muiden tartunta-ainevaihtoehtojen kartoittaminen.

Suolan ja tartunta-aineen pitoisuudella on suurin merkitys kuluttajan kannalta, sillä se vaikuttaa palonestodispersion sammutusominaisuuksiin ja säilymiseen. Liian pieni suolan määrä ei paranna sammutusominaisuuksia tarpeeksi veteen verrattuna, liian suuri määrä taas huonontaa säilyvyyttä pahimmassa tapauksessa niin paljon, että tuote on myyntikelvotonta. Säilytyslämpötila ja -aika ovat keskeisiä ominaisuuksia sekä kuluttajan että valmistajan kannalta: väärin määritellyt lämpötila ja aika johtavat dispersion käyttökelvottomuuteen ja reklamaatioihin.

Tartunta-aineen pitoisuus vaikuttaa samoihin asioihin kuin suolan pitoisuus. Liian pieni tartunta-aineen määrä ei säilö vettä seoksen kuivuessa syntyvässä kiderakenteessa tarpeeksi hyvin, mikä vaikuttaa negatiivisesti dispersion sammutusominaisuuksiin ja säilyvyyteen. Liian suuri tartunta-aineen määrä voi estää seoksen suihkuttamisen. Tartunta-ainevalinnalla on merkitystä sekä valmistajalle että kuluttajalle; vääränlainen aine ei tuota sopivia ominaisuuksia lopputuotteeseen, vaikeuttaa prosessointia tai tulee liian kalliiksi käyttää.

Kappaleen 5.1. tuloksia tarkastelemalla nähdään, että 39 m-%:a on kokeilluista suolapitoisuuksista sopivin. Kuvion 3 tulokset sähkönjohtavuuden vähentymisestä suolan pitoisuuden kasvaessa ovat linjassa muun kirjallisuuden kanssa (Barthel et al. 2002, 21). Se sekoittuu helposti, eikä se vaikuta liikaa pH-arvoon tai sähkönjohtavuuteen. Se ei tuota myöskään liian kylläistä seosta, jossa ylimääräinen suola alkaisi hyvin nopeasti kiteytymään. 50 m-%:n pitoisuus tuottaa liian kylläisen seoksen, joka vaikuttaa liikaa pH-arvoon ja sähkönjohtavuuteen. Sen

sekoittuvuus on myös huonompi kuin muilla testatuilla pitoisuuksilla ja sen viskositeetti on korkein testatuista. 30 m-%:n pitoisuus sekoittuu helposti, mutta sen viskositeetti ei eroa yhtä paljon vedestä, kuin muitten näytteiden viskositeetti. Se indikoi, että suolaa on dispersiossa suhteellisen vähän, mikä voisi vaikuttaa sen sammutusominaisuuksiin ja metsämaaston retentioon negatiivisesti.

MFC-pastan pitoisuuksista parhaaksi voidaan todeta 2,0 m-%:ia liitteessä 2 esitettyjen tulosten pohjalta. Kuviosta 6 nähdään, että 2,0 m-%:n MFC-pastapitoisuus laskee eniten suspension sähkönjohtavuutta. Kuvioiden 11 ja 12 mukaan tässä pitoisuudessa MFC-suspension retentio on paras, tätä johtopäätöstä tukevat myös kuvan 16 havainnot. MFC-pastapitoisuudeltaan 2,0 m-%:n suspensio myös säilyy parhaiten liitteen 4 tulosten mukaan; se alkaa kiteytyä vasta kahden viikon kuluttua ja kuitu ei osoita suurta faasista epästabiiliutta, joka on tuloksena yhdenmukainen taulukon 4 dispersiokertoimien tulkinnan kanssa. Säilyvyydeltään se on koko tutkimuksen paras.

Kun käsitellään kaikkia tuloksia, pitoisuudeltaan 0,5 m-%:n CMC-suspensio osoittautui varteenotettavaksi vaihtoehdoksi 2,0 m-%:ia MFC-pastaa sisältävälle suspensiolle. Kuvioista 11 ja 12 nähdään, että 0,5 m-%:n CMC-pitoisuudella saavutetaan kokeen paras retentio, jopa 170 %:a verrattuna kontrolliin. 0,5 m-%:n CMC-suspensio säilyttää noin 70 %:a massastaan kuivumisen jälkeen. Kuvion 8 mukaan 0,5 m-%:ssa CMC myös nostaa suspension pH-arvoa neutraaliksi. Liitteen 4 tulosten mukaan 0,5 m-%:n pitoisuus osoittaa CMC-suspensiosta parhaita säilyvyysominaisuuksia.

Vaikka CMC on ominaisuuksiltaan lupaava, sen käytössä löydettiin muutamia ongelmia. Kaikki CMC-suspensiot ovat melko epästabiileja gravitationaalisesti ja muutoksia voidaan nähdä minuuttitasolla (liite 4). CMC-rae myös sekoittuu hitaammin kuin MFC-pasta (liite 3), ja sitä sisältävät suspensiot ole ruiskutettavia MFC-kokeissa käytetyllä suihkupullolla. Suurin syy huonoon stabiliteettiin ja ruiskutettavuuteen on todennäköisesti CMC-jauheen suhteellisen suuri ja epätasainen raekoko (s.17). Sekoitettavuutta hidastaa esimerkiksi kuivan jauheen käyttö siinä missä käytetty MFC oli 10 % vesipohjaista pastaa. Pastan veteen sekoittaminen tuottaa vesipitoisemman suspension eli suspension koostumus muuttuu, kun taas sekoitettaessa kuivaa jauhetta ja nestettä, kaksi eri olomuodossa olevaa

ainetta yhdistyvät muodostaen pastaa. Muutos on siis suurempi jauhetta käytettäessä, jonka aikaan saaminen vaatii enemmän energiaa; aikaa tai leikkausvoimaa.

Kumpaakaan käytetyistä tartunta-aineista valmistettua suspensiota ei voi säilyttää matalissa lämpötiloissa, koska lämpötilan lasku vähentää suolan liukoisuutta ja suuri osa suolasta kiteytyy ja tartunta-aine laskeutuu astian pohjalle (kuva 18). MFC-pastapitoisuudeltaan 2,0 m-%:n suspensio säilyy 14 vuorokautta käyttökelpoisena huoneenlämmössä (22 °C), täysin suljetussa astiassa säilytettynä. Tämä ei ole vielä riittävä säilymisaika ja tarvetta lisätutkimuksille on. Tutkimustulokset antavat kuitenkin suuntaa jatkotutkimuksille ja auttavat rajaamaan niiden lähtökohtia.

Suspensiolle tehdyt kokeet ja testit ovat yksinkertaisia ja helposti toteutettavissa hyvin varustelluissa laboratorioissa. Kaikki tehdyt mittaukset ovat toistettavissa tässä opinnäytetyössä esiteltyjä menetelmiä käyttäen. Mittausten laadun parantamiseksi olisi suotavaa käyttää tislattua tai UHP-vettä.

Näiden tutkimusten pohjalta olisi suositeltavaa tutkia 2,5 m-%:n ja 3,0 m-%:n MFC-pastapitoisuuksia, MFC:n lisääminen voisi vaikuttaa säilyvyyteen ja stabiiliuteen positiivisesti. Mielenkiintoista olisi myös tutkia hienompijakoisen CMC-jauheen käyttöä 0,5 m-%:n pitoisuutena suspensiossa. Myös 35–30 m-%:n magnesiumsulfaattipitoisuus on testaamisen arvoinen, kuten myös magnesiumheptahydraatin käyttäminen anhydridimuodon sijaan, mikäli kiteytyminen jää ongelmaksi. Tällöin suolan suhteellinen määrä tosin laskee, ja pienemmän suolapitoisuuden sammuttavuuden säilyminen tulisi testata standardisoidulla ammutuskokeella. Mikäli kiteytymisen haluaa estää anhydridiä käyttäessä, tulisi suspensiota säilyttää lämpimämmässä, n. 30 °C:n lämpötilassa (Rumble 2022). CMC:n lisäksi olisi kannattavaa tutkia HPMC:n ja HEC:n toimivuutta tartunta-aineena.

LÄHTEET

Aalto-yliopisto. Palamisprosessien termodynamiikka. Kurssimateriaali. PDF-tiedosto. Julkaistu 23.8.2016. [Palamisprosessi](#)

Abbaszade, G. et al. 2015. Analysis of Gas-Phase Carbonyl compounds in Emissions from Modern Wood Combustion Appliances: Influence of Wood Type and Combustion Appliance. *Energy & Fuels* 29 (6), 3897–3907. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1021/ef502877c>

Abudula, A., Guan, G., Hao, X., Phanthong, P., Reubroycharoen, P. & Xu, G. 2018. Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resources Conversion* 1(1). 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>

Ambjörnsson, H., Germgård, U. & Schenzel, K. 2013. Carboxymethyl Cellulose Produced at Different Mercerization Conditions and Characterized by NIR FT Raman Spectroscopy in Combination with Multivariate Analytical Methods. *BioResources* 8 (2). 1918–1932. [CMC:n valmistusprosessi](#)

Ankerfors, M., Dorris, A., Gray, D., Klemm, D., Kramer, F., Lindström, T. & Moritz, S. 2011. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie Int. Ed* 50(24). 5438–5466. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1002/anie.201001273>

Ascoli, D. 2016. Developing a prescribed burning expertise in Italy: learning fire experiments. *Università degli Studi di Torino. Agrologian laitos. Väitöskirja. Viitattu 15.1.2023.* [Palamisen havainnollistaminen](#)

Assis, O. & de Britto, D. 2009. Thermal degradation of carboxymethylcellulose in different salty forms. *Thermochimica Acta* 494(1–2). 115–122. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.04.028>

Backfolk, K., Harlin, A., Heiskanen, I. & Laitinen, R. Process for the production of microfibrillated cellulose in an extruder and microfibrillated cellulose produced according to the process. Pat. US8747612B2, Hak.nro US13/503 871. 26.10.2010 (23.8.2012) <https://patents.google.com/patent/US8747612B2/en>

Barthel, J., Bešter-Rogač, M., Jamnik, A., Neueder, R. & Tomšič, M. 2002. Conductivity of Magnesium Sulfate in Water from 5 to 35°C and from Infinite Dilution to Saturation. *Journal of Solution Chemistry* 31(1). 19–31. [Magnesiumsulfaatin sähkönjohtavuus](#)

Basheer Ahamed, M., Bhagat, P., Chidambaram, K., Deshmukh, K. & Deshmukh, R. 2017. 3 - Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering. *Biopolymer Composites in Electronics*. 27–128. Vaatii käyttöoikeudet. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00003-6>

Bettaieb, F., El-Gendy, A., Khiari, R., Mansouri, S. & Mhenni, M. 2014. Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Tunisian Vine Stem: Study of Water Absorption and Retention Capacities. *Journal of Polymers and the Environment* 23(3). Vaatii käyttöoikeuden.

<https://doi.org/10.1007/s10924-014-0691-6>

Borregaard. 2023. Why do emulsions destabilise in storage? Verkkosivu. Viitattu 19.1.2023. [Emulsioiden destabilisaation syyt](#)

Bourebrab, M., Colson, V., Dalmais, M., Jadeau, O. & Lanos, C. 2019. Formulation of novel fire retardant additives for biobased insulation material. *Academic Journal of Civil Engineering* 37(2). 134–141.

<https://doi.org/10.26168/icbbm2019.19>

Butcher, T. & Sugama, T. 2010. Self-degradable Cementitious Sealing Materials. U.S. Department of Energy. [Itsemaatuvat sementtiset tiivistemateriaalit](#)

Carl-Roth. 2022. Vapaaehtoinen turvallisuusinformaatio käyttöturvallisuustiedotteen muotoon perustuen asetuksen (EY) N:o 1907/2006 (REACH) mukaisesti - ammoniumsulfaatti. Käyttöturvatieote. PDF-tiedosto. Viitattu 17.3.2023. [Ammoniumsulfaatin käyttöturvatieote](#)

Carrique, F., Köller, T., Palberg, T., Piazza, R., Reiber, H. & Reina, E. 2007. Salt concentration and particle density dependence of electrophoretic mobilities of spherical colloids in aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science* 309(2). 315–322. Vaatii käyttöoikeuden.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.006>

Chen, H. 2015. 5 - Lignocellulose biorefinery product engineering. *Lignocellulose Biorefinery Engineering*. Elsevier Ltd. 125–151. Vaatii käyttöoikeuden.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100135-6.00005-3>

Commission of the European Communities. 2020. Safety and efficacy of sodium carboxymethyl cellulose for all animal species. *EFSA Journal* 18(8).

<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6211>

Danner, T., Hess, S., Kim, C., Kühnle, A., Liu, Y., Mahadevan, L., Viereck, S. & Weitz, D. 2007. Gravitational Stability of Suspensions of Attractive Colloidal Particles. *PubMed*. [Vetovoimaisia partikkeleita sisältävien suspensioiden stabiilius](#)

Di Giuseppe, E. 2018. Analogue Materials in Experimental Tectonics. *Earth Systems and Environmental Sciences. Reference Module. HEC-Water Solutions: Example of Natrosol™; General Properties*. Vaatii käyttöoikeuden.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10909-1>

EFFIS. 2023. Seasonal Trend for Finland. Verkkosivu. Viitattu 18.1.2023.

<https://effis.jrc.ec.europa.eu/apps/effis.statistics/seasonaltrend>

Emmerton, C. 2013. Conductivity. *ENR*. Hallinnon tuottama dokumentti. Viitattu 20.1.2023. <https://www.enr.gov.nt.ca/sites/enr/files/conductivity.pdf>

ENR. n.d. Retardants. Wildfire operations. Verkkosivu. Viitattu 15.1.2023. <https://www.enr.gov.nt.ca/en/services/wildfire-operations/retardants>

Flinn Scientific. 2016. Safety Data Sheet – Magnesium Sulfate. Käyttöturvatiote. Viitattu 17.1.2023. https://www.flinnsci.com/sds_480.1-magnesium-sulfate/sds_480.1/

Formulaction. 2022. What is a Colloidal Dispersion and How to Measure its Stability? Verkkosivu. Viitattu 19.1.2023. [Mikä on kolloidaalinen dispersio?](#)

Gould, J., Taylor, S. & Wotton, M. 2012. Flame temperature and residence time of fires in dry eucalyptus forest. International Journal of Wildland Fire 22 (3). 270–281. [Liekin lämpötila ja residenssiaika kuivassa eukalyptusmetsässä](#)

Grządka, E. & Matusiak, J. 2017. Stability of colloidal systems – a review of the stability measurements methods. Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska 7(1). 33–45. <http://dx.doi.org/10.17951/aa.2017.72.1.33>

Hsieh, Y-L & Jiang, F. 2013. Super water absorbing and shape memory nanocellulose aerogels from TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils via cyclic freezing–thawing. Journal of Materials Chemistry A 2. 350–359. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi.org/10.1039/C3TA13629A>

Huang, X., Lin, S. & Sun, P. 2019. Can peat soil support a flaming wildfire? International Journal of Wildland Fire 28 (8). 601–613. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi.org/10.1071/WF19018>

Hussain, F., Rasad, M., Yusoff, M. & Zulkifli, F. 2014. Nanostructured materials from hydroxyethyl cellulose for skin tissue engineering. Carbohydrate Polymers. 114(4). 238–245. Vaatii käyttöoikeuden. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.019>

Hämäläinen, T. 2010. Varaustilan ja zeta-potentiaalin mittaust. Paperitekniikan koulutus. Tampereen ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyö. Viitattu 19.1.2023. <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-2010060711648>

Kannan, G. & Sujatha, E. 2022. An Investigation on the Potential of Cellulose for Soil Stabilization. Sustainability 14(23):16277. <https://doi.org/10.3390/su142316277>

Karppinen, A. 2017. Water holding capacity - how cellulose fibrils does it. Borregaard AS. Verkkosivu. Viitattu 16.1.2023. [Vedenpitävyyskapasiteetti MFC](#)

Kawamura, Y. & Rao, M. 2007. Magnesium Sulfate - Chemical and Technical Assessment. FAO. Viitattu 18.1.2023. [Magnesiumsulfaatin tekninen arviointi](#)

Keränen, J. 2016. Metsäpalojen laajuus ja frekvenssi – esimerkkikohteina boreaaliset havumetsät ja trooppiset metsät. Oulun yliopisto. Maantieteen tutkimusyksikkö. LuK-tutkielma. Viitattu 15.1.2023. <http://jultika.oulu.fi/files/nbnfioulu-201612153286.pdf>

Khalid, S., Noreen, A., Shareef, R., Tabasum, S., & Zia, K. M. 2020. A review on grafting of hydroxyethylcellulose for versatile applications. *International journal of biological macromolecules* 150, 289–303. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.265>

KnowPulp versio 31.0, 2023. Taitotalo ja Proledge Oy. Kuitujen kemiallinen rakenne. Viitattu 17.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. [Puukuitujen kemiallinen rakenne](#)

Lahtinen, P., Liukkonen, S., Pere, J. & Sneck, A. 2014. A Comparative Study of Fibrillated Fibers from Different Mechanical and Chemical Pulps. *Bioresources* 9(2). 2115–2127. [Komparatiivinen tutkimus erilaisista fibrilloiduista kuiduista](#)

Liang, J., Lin, H., Lin, X. Shen, J., Yu, J. & Wang, S. 2021. The Flame-Retardant Mechanisms and Preparation of Polymer Composites and Their Potential Application in Construction Engineering. *Polymers (Basel)* 14 (1):82. <https://doi.org/10.3390/polym14010082>

Liimatainen, O. 2021. Puun palaminen ja puun poltto lukion kemian opetusta tukevana aiheena. Itä-Suomen yliopisto. Kemian laitos. Pro gradu-tutkielma. Viitattu 13.1.2023. [Puun palaminen ja puun poltto](#)

Magnesium Sulfate. 2023. The Gale Encyclopedia of Science. Verkkosivu. Viitattu 18.1.2023. [Magnesiumsulfaatti](#)

NSW Government. 2019. Fire retardants and private water sources. What are fire retardants. Verkkosivu. Viitattu 16.1.2023. [Mitä ovat tulenestoaineet](#)

PubChem. 2023. Compound Summary for CID 23706213, Sodium carboxymethyl cellulose. National Center for Biotechnology Information. Viitattu 17.1.2023. [NaCMC-yhdisteen tiivistelmä](#)

PubChem. 2023. Compound Summary for CID 24083, Magnesium Sulfate. National Center for Biotechnology Information. Viitattu 17.1.2023. [Magnesiumsulfaatin yhdistetiivistelmä](#)

Quinten, T. 2011. Overview of injection molding as a manufacturing technique for pharmaceutical applications. Farmasian laitos. Ghent University. Väitöskirja. Viitattu 13.2.2023. [Yleiskatsaus injektiomoldaukseen tuotantotekniikkana farmasian sovelluksissa](#)

Rumble, J. 2022. Physical Constants of Organic Compounds. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL. Internet-versio. Vaatii käyttöoikeudet. [Orgaanisten yhdisteiden fysikaaliset vakiot](#)

Schoff, C. 2023. Optimum Viscosity for Paint Application. ACA. Viitattu 18.1.2023. [Optimiviskositeetti maalin levityksessä](#)

Sigma-Aldrich. 2021. Safety Data Sheet – Magnesium Sulfate. Käyttöturvatiote. Viitattu 17.1.2023. <https://www.sigmaaldrich.com/FI/en/sds/SI-GALD/208094>

Teck Resources. 2018. AMMONIUM SULPHATE, STANDARD GRADE 21-0-0-24S Safety Data Sheet. Käyttöturv tiedote. PDF-tiedosto. Viitattu 17.3.2023.
https://www.teck.com/media/Ammonium_Sulphate_Standard_Grade_SDS.pdf

USDA. 2011. Nationwide Aerial Application of Fire Retardant on National Forest System Land. Final Environmental Impact Statement.
https://www.fs.usda.gov/sites/default/files/media_wysiwyg/wfcs_final_feis_0.pdf

Visanko, M. 2015. Functionalized nanocelluloses and their use in barrier and membrane thin films. Tekniikan laitos. Oulun yliopisto. Väitöskirja. Viitattu 17.1.2023. [Funktionalisoidut nanoselluloosat ja niiden käyttö barrier- ja solukalvoissa](#)

LIITTEET

Liite 1. Tutkimuspöytäkirja, suolan pitoisuus

Mittaukset							
Suola: MgSO4 anhydrous				Adele Viuhko		7.3.2022	10.3.2022
Liutotin: Vesi H2O				Pastalaboratorio IO-04		TAMK	
Massa (koko liuos) m_l (g)		Massa MgSO ₄ m_{suola} (g)					
Näyte		Näyte	Teor.	Tod.	Δ_{virhe}		
1	357,71	1	107,500	107,191	-0,309		
2	409,70	2	162,000	162,080	0,080		
3	490,10	3	250,000	250,125	0,125		
Tiheys ρ (g/cm ³)		Lämpötila T (°C)					
Näyte		Näyte	E	J	Δ		
1	1,23	1	43,0	31,8	-11,2		
2	1,33	2	46,0	28,5	-17,5		
3	1,35	3	35,9	23,9	-12,0		
Pitoisuus massaprosentti (m-%)		Happamuus (pH)					
Näyte		Näyte	H ₂ O	H ₂ O+MgSO ₄	Δ		
1	30,00 %	1	8,1	7,1	-1,3		
2	39,00 %	2	8,1	7,1	-1,0		
3	50,00 %	3	8,1	6,8	-1,3		
Viskositeetti η (cP)		Sähkönjohtokyky σ (mS/cm)					
Näyte		Näyte	E	J	Δ		
Vesi	4	1	0,242	55,600	55,358		
1	12	2	0,242	52,700	52,458		
2	19	3	0,210	50,000	49,790		
3	26						
Sekoitusnopeus v (rpm)							
Näyte							
1	720						
2	620						
3	620						
Sekoitusaika t (s)							
Näyte							
1	165						
2	190						
3	302						
Mittausolosuhteet:							
7.3.2022							
T:	21,5°C	σ :	242 μ S				
Rh:	18 %	pH:	8,1 pH				
10.3.2022							
T:	21,7°C	σ :	210 μ S				
Rh:	15 %	pH:	7,9 pH				

Liite 2. Tutkimuspöytäkirja, MFC

<

Liite 3. Tutkimuspöytäkirja, CMC

Mittaukset										
Suola:	Tartunta-aine:			Adele Viuhko		7.10.2022	14.10.2022			
MgSO ₄	CMC			Pastalaboratorio IO-04		TAMK				
CMC:tä sisältävien näytteiden ominaisuudet					Pohjaliuoksen ominaisuudet					
Lämpötila <i>T</i> (°C)			Tiheys <i>ρ</i> (g/cm ³)		Pitoisuus <i>c</i> (m-%)		Lämpötila <i>T</i> (°C)			
Näyte	Ennen**	Jälkeen**	0,50 %		1,23	3. erä	50,70	Näyte	Ennen*	Jälkeen*
0,50 %	22,9	24,0	1,00 %		1,20	Tiheys <i>ρ</i> (kg /dm ³)		3. erä	43,3	22,2
1,00 %	22,9	23,5	1,50 %		1,31	3. erä	1,3277	Happamuus (pH)		
1,50 %	28,9	24,3	2,00 %		1,27	Massa <i>m</i> (g)		Näyte	Ennen*	Jälkeen*
2,00 %	21,6	25,3	Viskositeetti <i>η</i> (cP)			Koko liuos (MgSO ₄ +H ₂ O)		3.erä	8,0	6,7
Happamuus (pH)			Vesi	4,0		Teoreettinen	1600	Sekoitusnopeus <i>v</i> (rpm)		
Näyte	Ennen**	Jälkeen**	0,50 %		42,0	Todellinen	1580	3. erä	1100-2000	
0,50 %	6,7	7,0	1,00 %		36,0	MgSO ₄	801	Sekoitus aika <i>t</i> (min)		
1,00 %	6,7	6,9	1,50 %		34,0	H ₂ O	799	3. erä	30	
1,50 %	6,7	6,6	2,00 %		30,0	Sähkönjohtokyky <i>σ</i> (mS/cm)		Viskositeetti <i>η</i> (cP)		
2,00 %	6,7	6,6	Sähkönjohtokyky <i>σ</i> (mS/cm)			3. erä	47,300	3. erä	22,2	
Massa (CMC-rae) <i>m</i> _{CMC} (g)			Vesi	0,183						
Näyte	teor.	tod.	0,50 %		47,300					
0,50 %	1,625	1,641	1,00 %		45,000	*MgSO4 lisäämisen		0,00 % = MgSO ₄ +H ₂ O		
1,00 %	3,250	3,272	1,50 %		46,000	**CMC:n lisäämisen				
1,50 %	4,830	4,857	2,00 %		42,500					
2,00 %	8,200	8,226	Sekoitusnopeus <i>v</i> (rpm)							
Sekoitus aika <i>t</i> (min)			0,50 %		960-1200					
0,50 %	40		1,00 %		960					
1,00 %	30		1,50 %		960					
1,50 %	30		2,00 %		960					
2,00 %	30									
Suihkutuskokeet					18.11.-22	29.11.-22				
Kuivunut 11 d										
				Astia+turve+seos		Seos		Pysyvyys		
	vakio	Astia	Turve	Kostea	Kuivunut	Kostea	Kuivunut	Massaosuus	vrt. 0%	
	V (ml)	m (g)	m(g)	m (g)	m (g)	m (g)	m (g)	%	%	
0,0 %	50 ml	75,90	51,20	185,80	153,20	62,96	26,10	41,45 %	-	
0,5 %	50 ml	77,30	30,20	168,40	151,20	61,71	43,70	70,81 %	170,82 %	
1,0 %	50 ml	81,80	42,90	189,90	166,40	60,12	41,70	69,36 %	167,32 %	
1,5 %	50 ml	81,80	65,80	212,00	176,80	65,80	29,20	44,38 %	107,05 %	
2,0 %	50 ml	77,40	63,60	204,37	169,20	63,37	28,20	44,50 %	107,35 %	
Mittausolosuhteet:										
7.10.2022										
T: 22,6°C			σ: 183 μS							
Rh: 20 %			pH: 8							
14.10.2022										
T: 22,3°C			σ: 188,15 μS							
Rh: 18,4 %			pH: 8,2							

Liite 4. Tutkimuspöytäkirja, säilymisominaisuudet

Säilyminen		Tutkimuspöytäkirja		Adele Viuhko		15.11. , 18.11., 22.11., 29.11.	
				Pastalaboratorio IO-04		TAMK	2022
Havainnot							
	Kiteytyminen			Gravitationaalinen stabiilius			
	aika	koko*	muoto	Faasiutuminen		Flokkulaatio	
MFC-pasta							
0,50 %	7 d	Pieni	Hyvin pieni, tähtimäinen, vain pinnalla	Alkaa 3 d, ei separoidu täysin.		Kyllä, alkaa 1 h. MFC kasaantuu lopulta sivulle.	
1,00 %	7 d	Pieni	Lyhyt, kapea, neulasmainen	Alkaa 3 d, ei separoidu täysin.		Kyllä. MFC kasaantuu sivulle ja pinnalle.	
1,50 %	7 d	Pieni	Pitkä, litteä, pieni määrä pinnalla	Alkaa 3 d, MFC laskeutuu pohjalle täysin 15 d kuluttua.		Kyllä	
2,00 %	14 d	Pieni	Hyvin pieni, lyhyt, kapea	Alkaa 7 d, täysi separoituminen 15 d kuluttua. MFC laskeutuu pohjalle.		Kyllä	
1,5% 2°C	24 h	Pieni	Lyhyt, kapea, neulasmainen	MFC laskeutuu pohjalle.		Kyllä	
CMC							
0,50 %	14 d	Pieni	Pitkähkö, kapea	Alkaa 45 minuutissa. CMC laskeutuu, mutta suuri osa kuiduista pysyy suspensiossa. Kriittinen separaatio 15 d kuluttua.		Ei havaittu	
1,00 %	7 d	Keski	Lyhyt ja leveähkö, ortorombinen	Alkaa 10 minuutissa. CMC laskeutuu. Kriittinen separaatio 3 d kuluttua.		Ei havaittu	
1,50 %	14 d	Suuri	Paksu, ortorombinen	Alkaa 6 minuutissa. CMC laskeutuu. Kriittinen separaatio 3 d kuluttua.		Ei havaittu	
2,00 %	7 d	Pieni	Hyvin pieni, neulasmainen	Alkaa 4 minuutissa, CMC laskeutuu pohjalle. Kriittinen separaatio 24 h kuluttua.		Ei havaittu	
0,5% 2°C	24 h	Pieni	Lyhyt ja kapea, neulasmainen	CMC laskeutuu pohjalle.		Ei havaittu	
Kontrolli 0%	7 d	Suuri	Paksu, leveä, ortorombinen	Ei mitattavissa		Ei mitattavissa	
*Pieni: pituus < 1,0 cm, leveys < 0,5 cm							
Keski: pituus < 2,5 cm, leveys < 1,0 cm							
Suuri: pituus > 2,5 cm, leveys > 1,0 cm							

Liite 5. Suomen metsäpalot keskimäärin (Effis 2022.)

