



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 61745

C (45) Patentti myönnetty 10 09 1982
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ E 02 D 3/14 // D 21 C 11/12,
C 09 K 17/00

(21) Patenttihakemus — Patentansöknin	751278
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	28.04.75
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	28.04.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	29.10.76
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.05.82
(32)(33)(31) Pyydetty suoikeus — Begärd prioritet	

(71)(72) Pertti Juha Nieminen, Lääkärintalo, 36760 Luopioinen, Suomi-
Finland(FI)

(54) Menetelmä maa- ym. aineksen lujittamiseksi - Förfarande för
stabilisering av jordarter eller annat material

Keksintö koskee menetelmää erilaisten maa-aineksien tai muiden aineksien lujittamiseksi käyttäen sideainetta, jossa on oleellisenä osana sulfiittiselluloosateollisuudessa jätteenä syntynyt lentotuhka.

Ennestään tunnettuja sideaineita hakemuksen tarkoittamissa sovellutuksissa ovat kalkki ja sementti. Näitä käytetään maa-aineksien lujittamiseen 4 - 8 paino-% maa-aineksien kuivapainosta. Sekoitus suoritetaan optimivesipitoisuudessa ja sen jälkeen maa-aines tiivistetään. Sementtisiideaine muodostaa veden kanssa sementtiliiman, joka alkaa sitoutua n. 2 tunnin kuluttua. Kalkkisiideaine (CaO ja Ca(OH)_2) muodostaa veden kanssa puuron, joka ei jäykisty tai kovetu vedessä. Kovettuminen voi alkaa kosteassa, mutta ei märässä maassa. Tällöin tapahtuu ionien vaihtoa, tai nk. putsolaanireaktio alkaa johtaen mineraalien uudestimuodostukseen.

Edellä mainittujen sideaineiden haittoina ovat suhteellisen kallis hinta ja rajoitetut käyttökohteet. Sementti soveltuu stabiloimaan karkeita maalajeja, kalkki puolestaan etupäässä savi- ja silttimaalajeja. Lisäksi sementtisiideainetta käytettäessä maa-aines ei saa sisältää humusta. Kalkista ei ole hyötyä runsaasti vettä sisältävien maa-ainesten, esim. liejujen, käsittelyssä lujuuden saavuttamisen kannalta.

Myös tiedetään kivihiiltä polttavien voimalaitosten lentotuhkaa ehdotetun maa-ainesten stabilointiaineeksi. Tällaisen lentotuhkan käyttöä rajoittaa kuitenkin sen huono reaktiivisuus. Reaktiivisuuden parantamiseksi on ehdotettu menetelmiä, joissa lentotuhkan joukkoon lisätään kalkkia ja muita aktivaattoreita ja lisäsideaineita. Esimerkkejä näistä ovat US patenttijulkaisun 2 942 993 menetelmä aktivoida lentotuhka 1 - 10 % määrällä kalkkia ja 1 - 2 % määrällä natrium- tai kaliumkarbonaattia ja US patenttijulkaisun 3 206 319 menetelmä käyttää kalkilla aktivoitua lentotuhkan lisäsideaineena bitumia.

Ennestään tunnetaan myös vesiliukoisten sulfaattien käyttämähdollisuus yhdessä kalkin kanssa kivihiilen lehtotuhkan aktivaattorina saksalaisen hakemusjulkaisun 2 126 183 perusteella. Tässä julkaisussa esitetään sideainesysteemejä, jotka muodostuvat lentotuhkasta (vähintään 70 % sideaineesta), kalkista ja hienojakoisesta kipsistä ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tai muusta sulfaatista. Menetelmän toimivuuden kannalta on oleellista se, että sulfaatti on suhteellisen helppoliukoisessa muodossa. Julkaisun menetelmässä kipsi valmistetaan antamalla poltetun kalkin reagoida rikkihappoliuoksen kanssa. Myös muuta hienojakoista kipsiä voidaan käyttää. Saman saksalaisen julkaisun sivulla 9 mainitaan myös kidevedettömän kalsiumsulfaatin ja poltetun kipsin käyttömahdollisuus. Samalla korostetaan kuitenkin sulfaatin liukoisuusvaatimusta. Näinollen kyse on helppoliukoisesta anhydriitista CaSO_4 (III) ja hemihdraatista $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

US patentissa 3 753 620 esitetään menetelmä tavanomaista aktiivisemman lentotuhkan valmistamiseksi siten, että polttolaitokseen syötetään hiilen ohella kalkkia tai dolomiittia. Noin 1000°C lämpötilassa hiilituhkan komponentit, kalkki ja hiilestä peräisin oleva rikki reagoivat keskenään 1 - 3 sekunnin ajan, jolloin tuloksena on haluttu aktiivinen lentotuhka.

Esillä oleva keksintö koskee sulfiittijäteliemen poltosta peräisin olevan tuhkan käyttöä stabilointiaineena tai stabilointiaineen osana. Tämän sulfiittituhkan sisältämä kalsiumsulfaatti on

korkeassa lämpötilassa syntyvää kidemuotoa $\text{CaSO}_4(\text{II})$, ns. liukenematonta anhydriittia. On siis hämmästyttävää, että sulfiittituhkaa käyttäen saavutetaan samankaltainen reaktiivisuus kuin mitä saksalaisessa hakemusjulkaisussa esitetty. Edelleen on yllättävää, että kuvatunkaltainen reaktiivisuus on mahdollista saavuttaa sekoittamalla esillä olevan keksinnön sideainekomponentin normaalilämpötilassa.

Nyt on siis yllättäen todettu, että käyttämällä sulfiittiselluloosateollisuuden jätteenä syntyvää lentotuhkaa, sulfiittituhkaa, joko yksinään tai sideaineseoksen osana, voidaan edellä mainittuja haittoja ratkaisevasti pienentää tai ne kokonaan poistaa. Sulfiittituhkaa saadaan jäteaineena poltettaessa selluloosan valmistuksesta happamalla kalsiumsulfiittimenetelmällä syntyvää jätelientä. Tuhka saadaan edullisimmin talteen erottamalla se palamiskaasuista sähkösuodattimella. Erään analyysin mukaan sulfiittituhka sisältää CaSO_4 56 %, CaO 39 % sekä Mg-, K-, Mn- ja Na-oksideja 5 %. Vesilietteen pH on 13,2. Tutkimuksissa on todettu sideaineen kovettumista aiheuttavien reaktioiden ohella tai yhteydessä sitovan vettä kalsiumoksidin muodostaessa kalsiumhydroksidia ja kalsiumsulfaatin kipsiä, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Keksinnön tunnusomaiset piirteet ilmenevät oheisesta pantenttivaatimuksesta 1.

Keksinnön mukaisella sideaineella saavutetaan seuraavia etuja ennestään tunnettuihin verrattuna:

1. Sideaine muodostuu pääasiassa sellisista teollisuuden jätteaineista, joita syntyy suuria määriä ja joilla ei ole laajempaa käyttöä.
2. Sideaineen hinta on edullinen.
3. Sideaineen koostumusta voidaan stabiloitavien aineiden ja muiden olosuhteiden mukaan muuttella parhaan stabilointituloksen saavuttamiseksi.
4. Sideaineen avulla voidaan säästää hiekka- ja soravaroja maastabiloinnin yhteydessä.
5. Maaperän humuspitoisuus ei vaikuta sideaineksen ominaisuuksiin.
6. Sideaineen avulla voidaan lujittaa sellaisia maa-aineksia, joita aikaisemmin ei voitu käsitellä, esim. liejut.

61745

Nämä edut saavutetaan sekoittamalla määrättyissä suhteissa sulfiittituhkaa maa-aineksen tai muun aineksen kanssa, jolloin tapahtuu mm. lujuuden kasvua. Sekoitussuhteet vaihtelevat rajoissa 2 - 45 paino-% sulfiittituhkaa käsiteltävän aineksen kuivapainosta.

Myös voidaan korvata osa sulfiittituhkasta muilla kovettumista tai muuta haluttua ominaisuutta edistävillä aineilla kuten jättekipsillä, lämpövoimalaitoksissa syntyvällä lentotuhkalla, masuunikuonalla, kalkilla, sementillä, bitumilla ym. vastaavilla.

Sekoitussuhteet näiden komponenttien kesken ovat erilaiset riippuen käsiteltävästä aineksesta ja halutusta lopputuloksesta. Sideaineen käsittelyssä ja käytössä voidaan soveltaa samanlaisia työmenetelmiä kuin kalkilla ja sementillä käytettävät.

Seuraavat esimerkit valaisevat asiaa:

Esimerkki 1.

Laboratoriossa tehtiin koesarja, jossa lujitettiin liejua erilaisilla sideaineilla. Liejun vesipitoisuus oli geotekniikassa käytettävän määritysmenetelmän mukaan laskien 193 %. Kuiva-tilavuuspaino oli 0,425 kg/dm³. Näytteitä säilytettiin 100 % kosteudessa kuivumisen estämiseksi. Leikkauslujuudet mitattiin ns. kartiokoetta käyttäen, jolloin saatiin taulukossa 1 nähtävät tulokset.

Taulukko 1 Liejun stabilointikoe. Sideainemäärä 8 % liejun kuivapainosta, seossuhteet painoyksiköissä.

Sideaine		Leikkauslujuus, t/m ²		
		heti	1 d	4 d kuluttua
Kalkki, Ca(OH) ₂	1)	0,2	0,7	0,9
Sulfiittituhka + kalkki 2 : 1	2)	0,2	0,7	2,8
Sulfiittituhka	2)	0,2	1,3	2,1
Sulfiittituhka + lentotuhka kivihiilen poltosta 2 : 1	2)	0,2	0,65	3,1

1) vertailusideaine

2) keksinnön mukainen sideaine

Esimerkki 2.

Silttistä maa-ainesta lujitettiin erilaisilla keksinnön mukaisilla sideaineseoksilla. Kokeissa saatiin taulukon 2 mukaiset tulokset.

Taulukko 2 Siltin stabilointikoe. Sideainemäärä 8 %.

Sideaine	Leikkauslujuus, t/m ²		
	heti	1 d	4 d kuluttua
Sulfiittituhka + lentotuhka kivihiilen poltosta 1 : 1	1,4	2,5	2,7
Sulfiittituhka + rakennus- kipsi 1 : 1	1,3	2,9	3,1
Sulfiittituhka + kalkki 2 : 1	1,3	4,2	4,3

Esimerkki 3

Kahteen asutusjäteliejunäytteeseen lisättiin toiseen 10 paino-% kalkkia ja toiseen 10 paino-% sulfiittituhkan ja kivihiililento-
tuhkan 1 : 1 seosta. 1 d kuluttua havaittiin, että molempien
liejujen pH oli 12,5. Jälkimmäinen näyte oli flokkaantunut ja
pintaan oli erottunut vesikerros, joka saatiin kaatamalla ero-
tetuksi liejusta. Kalkkia sisältävässä näytteessä ei havaittu
vastaavaa ilmiötä.

Esimerkki 4

Valmistettiin erilaisia sideaineita käyttäen koekappaleita mo-
reeniaineksesta puristamalla ns. Proctor-lieriössä. Koekappaleet
upotettiin veteen 7 vuorokauden ajaksi. Tämän jälkeen näytteet
siirrettiin 1 vuorokaudeksi pakastimeen. Kun näytteet olivat
sulaneet niiden puristuslujuudet mitattiin. Saatiin taulukossa
3 nähtävät tulokset.

Taulukko 3 Moreenin stabilointikoe.

Sideaine	Määrä, p-%	Koetulos
Portlandsementti	2	kesti vesi- ja pakkas- kokeen
Kalkki	6	hajosi vesikokeessa
Sulfiittituhka + lentotuhka kivihiilen poltosta + jäte- kipsi fosforihapon valmistuk- sesta 1 : 1 : 2	6	kesti vesi- ja pakkas- kokeen, lujuus lähes sementtiä sisältäneen luokkaa

Keksinnön mukaisella teollisuusjätteitä sisältävällä sideaineseoksella voitiin siis yllättäen saada moreenin stabilointi onnistumaan.

Esimerkki 5

Edellisen esimerkin sideaineseosta kokeiltiin kaivostäyttösovelutusta ajatellen kaivoksen hienoksi jauhetun sivukiviaineksen stabiloinnissa. Saavutettiin kaivostäytteeltä vaadittavat ominaisuudet sekä keksinnön mukaisella sideaineseoksella että vertailusideaineena käytetyllä sementillä.

Keksinnön mukaisten stabilointiaineiden käyttömahdollisuudet eivät rajoitu esitettyihin esimerkkeihin. Maa-ainesten ohella voidaan stabiloida muitakin aineksia. Sulfiittituhkan ja kivihiililentotuhkan seos esimerkiksi soveltuu stabiloimaan jätekip-sikasan pinta eroosiota kestäväksi. Rikastusjätekan pinta puolestaan voidaan lujittaa ja kovettaa sulfiittituhkan, kivihiililentotuhkan ja jätেকипsin seoksella.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä maa-aineksen tai muun aineksen lujittamiseksi, t u n n e t t u siitä, että lujittamista varten tarvittavan sideaineen osana käytetään sulfiittiselluloosateollisuuden jäteliemen poltossa syntyvää lentotuhkaa joko yksinään tai yhdessä muiden kovettumista edistävien aineiden kanssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muina kovettumista edistävinä aineina ovat jätেকипsi, masuunikuona, lämpövoimaloiden ja polttolaitosten lentotuhka, kalkki, sementti sekä bitumi.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että maa-aineksena on turve, lieju, savi, siltti, hiekka, sora moreeni sekä näiden sekoitteet.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideainepitoisuus on 2 - 45 % käsiteltävän aineksen kuivapainosta.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lujitettavina muina aineksina ovat jätekipsi, mineraalien rikastusjätteet, teollisuus- ja asutusjäteliejut sekä murskattu kiviaines.

Patenttkrav:

1. Förfarande för stabilisering av jordarter eller annat material, k ä n n e t e c k n a t därav, att som en del av det för stabiliseringen behövliga bindemedlet används flygaska från förbränning av ~~en~~ vid framställning av sulfitcellulosa uppkommen avlut, antingen som sådan eller tillsammans med andra, hårdnandet främjande ämnen.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som andra, för hårdnandet främjande ämnen tillsättes avfallsgips, masungsslagg, flygaska från värme kraftverk eller förbränningsanläggningar, kalk, cement eller bitumen.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att jordarten är torv, gyttja, lera, silt, sand, grus, moren eller blandningar av dessa,
4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att bindemedelshalten är 2 - 45 % av den för behandling avsedda jordartens torrsvikt.
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att annat material, som skall stabiliseras, är avfallsgips, avfall från anrikning av mineralier, avfallsslam från industrin eller bosättningen eller krossat stenmaterial.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Norja-Norge(NO) 109 907 (E 02 D 3/14).
Ruotsi-Sverige(SE) 116 437 (80 b 3/07). USA(US) 2 942 993 (106-118),
3 206 319 (106-119), 3 342 731 (210-45), 3 753 620 (E 01 C 7/36).