



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00841**

(22) Data de depozit: **16/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/11/2020** BOPI nr. **11/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2016 BOPI nr. **11/2016**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
TIMIȘOARA, PIAȚA VICTORIEI NR.2,
TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **WACHTER MIHAIL REINHOLD,
STR. CERNĂUȚI, BL. B17, SC. B, ET. 4,
AP. 9, TIMIȘOARA, TM, RO;**

• **IONEL IOANA, STR. FILARET BARBU
NR. 74, ET. 3, AP. 10, TIMIȘOARA, TM, RO;**
• **NEGREA ADINA GEORGETA,
ALEEA CRISTALULUI NR. 14, AP. 5,
TIMIȘOARA, TM, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 5468435; US 5860903 (A)

(54) **PROCEDEU DE TRATARE A REZIDUURILOR PROVENITE
DIN INCINERAREA DEȘEURILOR MENAJERE
PRIN SOLIDIFICARE - STABILIZARE ÎN ROCA DE CENUȘĂ**



RO 131486 B1

1 Invenția se referă la un procedeu destinat pentru tratarea reziduurilor aferente incinerării
deșeurilor menajere, prin solidificare-stabilizare în roca de cenușă.

3 Reziduurile aferente procesului de tratare termică a deșeurilor menajere prin incinerare,
sunt caracterizate de un conținut ridicat de metale grele. Acestea se regăsesc în zgura și
5 cenușa rezultate în urma procesului de ardere, precum și în reziduurile aferente unității de
tratare a gazelor de ardere. Cum aceste reziduuri reprezintă un ultim deșeu, iar cantitățile
7 rezultate în urma procesului de ardere sunt semnificative (20...40% pentru 1 tonă deșeu
incinerat), depozitarea lor se face în haldă (depozit de suprafață). Datorită conținutului ridicat
9 de poluanți (metale grele), acest tip de reziduuri este încadrat ca deșeu toxic, astfel depozitarea
în haldă se face în condiții speciale, cu o tratare corespunzătoare.

11 În scopul tratării reziduurilor aferente procesului de incinerare a deșeurilor menajere
sunt cunoscute mai multe metode de tratare, printre care se numără și metoda de solidificare-
13 stabilizare. Această metodă utilizează un material liant (inert) care înglobează și stabilizează
poluanții în structura lui prin reacții chimice de cimentare. În urma procesului de solidificare a
15 liantului utilizat, rezultă un compus nou, care trebuie să asigure stabilitatea poluanților
înglobați pe o durată medie și lungă, în masa depozitată în haldă. Este cunoscut faptul că depo-
17 zitele în haldă sunt sub acțiunea directă a interperțiilor și a condițiilor climatice specifice zonei
unde se realizează depozitul, și că acestea nu trebuie să contamineze mediul înconjurător. Cel
19 mai cunoscut liant utilizat în această metodă îl reprezintă cimentul sub formă de beton, în care,
după anumite proceduri sunt imersate cantități corespunzătoare de reziduuri provenite din
21 incinerarea deșeurilor menajere.

Domeniul invenției este cel al protecției mediului înconjurător.

23 Este cunoscută invenția: **CN 102295933 (A)** care prezintă procedeu de stabilizare a cro-
mului din deșeuri similare cu cele provenite din incinerarea deșeurilor menajere, prin integrarea
25 lor într-un material pe bază de ciment în proporție de 30...60%.

27 Este cunoscută invenția: **DE 102007006916 (A1)** care prezintă un procedeu de stabili-
zare a reziduurilor provenite din ardere cu un conținut ridicat de metale grele, prin care se
reduce fenomenul de levigare în depozitele de suprafață (halde).

29 Este cunoscută invenția: **US 2006189837 (A1)** care prezintă un procedeu de stabilizare
a metalelor grele conținute în reziduuri provenite din incinerare, prin stabilizarea lor într-un
31 material pe bază de ciment.

33 Dezavantajele utilizării acestor procedee constau în prețul ridicat al materialului liant -
ciment, în costul cu transportul și în investiția cu instalația de preparare a amestecului
liant/reziduu.

35 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în stabilizarea deșeurilor printr-un
procedeu de tratare a reziduurilor menajere mai eficient și mai puțin costisitor.

37 Procedeu de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere prin
solidificare - stabilizare în roca de cenușă, conform invenției, elimină dezavantajele menționate
39 mai sus prin aceea că se realizează într-o instalație adaptată constituită dintr-un circuit închis
conținând un rezervor de tip tronconic, o pompă centrifugală cu rotor închis pentru șlamuri
41 (fluide dense) și conducte de legătură, care realizează activarea reacțiilor chimice prin cicluri
de recirculare, astfel încât procedeul va cuprinde următoarele etape:

43 - se stabilește o rețeta de amestec solid/apă pentru materialul liant și reziduu toxic,
formată din cenușa de electrofiltru, subprodusele de desulfurare, apă de proces și respectiv
45 reziduu toxic;

47 - se realizează un fluid bifazic omogen prin amestecarea intensă care poartă denumirea
generică de șlam dens - (SD);

RO 131486 B1

Formarea numitului șlam dens (SD) parcurge următoarele faze:	1
(i) Se formează un amestec între apă și un subprodus de desulfurare - (șlam FGD);	
(ii) Se introduce în amestec (FGD) o cenușă de electrofiltru (FA), formând astfel șlamul dens SD, care reprezintă un material liant (SD = șlam FGD + FA);	3
(iii) Se introduce o cantitate de reziduu toxic în șlamul dens (SD) la o rețetă prestabilită - SD-faza 1, ce conține 20% din numitul reziduu toxic raportat la masa de șlam dens (SD) și se amestecă timp de 20 min într-o instalație cu circuit închis folosind o pompă centrifugală, după care amestecul format este transportat și depozitat în haldă, SD-faza 2;	5
(v) Se lasă la întărit, în condiții atmosferice, timp în care are loc formarea unei roci de cenușă în urma reacțiilor chimice de cementare timp de 10...30 zile.	7
Procedeul de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere prin solidificare-stabilizare în roca de cenușă, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	9
- materialul liant utilizat, reprezentat de cenușă de electrofiltru și subprodusele de desulfurare provenite din arderea cărbunelui, nu implică costuri de achiziție, acestea fiind deșeuri/reziduuri aferente valorificării energetice a cărbunelui;	11
- prin aplicarea acestei metode, există posibilitatea de a depozita în același depozit (haldă) atât reziduurile de ardere aferente incinerării deșeurilor menajere cât și cele provenite din arderea cărbunelui inferior. În acest mod se elimină necesitatea gestionării și a monitorizării unei halde de depozitare;	13
- materialul depozitat prin acest procedeu conduce la creșterea stabilității depozitului;	15
- eliminarea fenomenului de levigare prin masa materialului depozitat. Prin acest fapt se elimină contaminarea cu poluanți a pânzei de apă freatică și a solului din zona depozitului;	17
- se elimină poluarea cu emisii de praf a aerului din zona depozitului și a zonelor învecinate;	19
- materialul depozitat prin această metodă are proprietăți filtrante;	21
- procedeul poate fi ușor implementat la scară industrială;	23
- prin procedeul propus, se obține un material nou, care conform Ordinului nr. 95 din 12.02.2005, reprezintă un material inert, care poate fi depozitat în haldă;	25
- pe baza acestei metode se pot dezvolta concepte noi în ceea ce privește metodele de depozitare în haldă (depozite de suprafață) a reziduurilor aferente incinerării deșeurilor menajere;	27
- procedeul de solidificare/stabilizare propus este o metodă ecologică de depozitare în haldă a reziduurilor aferente incinerării deșeurilor menajere, prin faptul că transformă un reziduu toxic într-un material nou, inert (roca de cenușă).	29
Se dă în continuare, un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile și tabelele cu valori obținute experimental care reprezintă:	31
- fig. 1, instalația pentru prepararea șlamului dens;	33
- fig. 2, realizarea șlamului dens și formarea unei roci de cenușă;	35
- fig. 3, variația în timp pentru concentrațiile de Cr și Ni în levigatul prelevat din roca de cenușă.	37
Procedeul de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere prin solidificare - stabilizare în roca de cenușă, conform invenției, utilizează ca material liant de stabilizare subprodusele provenite de la arderea cărbunelui inferior, reprezentate de cenușă de electrofiltru (material pozzolanic) și subprodusul de desulfurare (pe bază de calciu). Produsul final al invenției este roca de cenușă, care înglobează și fixează în structura sa, prin reacții chimice de cementare, metalele grele conținute în reziduurile toxice.	39
	41
	43
	45

RO 131486 B1

1 Procedeul presupune realizarea unui fluid bifazic omogen sub formă de șlam dens cu
proprietăți de autoîntărire, obținut prin rețete prestabilite de amestec apă, material liant și
3 reziduuri toxice. Autoîntărirea șlamului dens se bazează pe reacțiile chimice de cimentare în
prezența apei, generate de elementele pozzolanice SiO_2 , Al_2O_3 și Fe_2O_3 ; și de compușii pe bază
5 de calciu CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_3 și CaSO_4 ; conținuți în cenușa de electrofiltru, respectiv în
subprodusele aferente unității de desulfurare a gazelor de ardere specifice procesului de
7 valorificare energetică a cărbunelui.

 Prepararea șlamului dens se face în condiții hidraulice care asigură activarea elemen-
9 telor pozzolanice conținute în cenușa de electrofiltru, și reacția chimică a acestora cu compușii
pe bază de calciu conținuți în subprodusul de desulfurare. În acest scop, amestecul este realizat
11 în instalația din fig. 1, prin cicluri de recirculare a șlamului dens cu o pompă centrifugă cu rotor
închis pentru șlamuri. Rezervorul de amestec prin forma lui tronconică și dirijarea tangențială
13 a jetului de refulare a pompei către pereții rezervorului formează un vortex care asigură realiza-
rea unui amestec omogen între particulele solide și apă.

15 Declanșarea intensă a reacțiilor chimice de cimentare se realizează în pompa
centrifugă, prin impactul în forță violent dintre particulele solide și carcasa pompei, generat de
17 forța centrifugă indusă particulelor prin rotorul pompei. În acest scop se utilizează o pompă
centrifugă cu rotor închis cu o turație mai mare de 1400 rpm, care asigură activarea reacțiilor
19 chimice de cimentare urmărite.

 În rețea de amestec, partea lichidă este reprezentată de apă, iar cea solidă de materialul
21 liant și reziduu toxic. Proporția de amestec solid/lichid se face în raport masic între 1/1 și 1/2.
În acest interval de amestec se asigură o cantitate suficientă de apă, care să asigure formarea
23 unui fluid bifazic omogen cu proprietăți de autoîntărire, precum și caracteristicile hidraulice
optime pentru transportul prin conducte și depozitare în haldă.

25 Proporția de amestec între materialul liant și reziduu toxic se face într-un raport masic
de maximum 1/0,3, adică, cantitatea de reziduu toxic va fi maximum 30% din cantitatea totală
27 de substanță solidă introdusă în amestec. În acest fel se asigură o cantitate suficientă (70%)
de material liant pentru a stabili/îngloba reziduu toxic.

29 Produsul final al invenției este roca de cenușă care se formează prin autoîntărirea
șlamului dens obținut prin procedeul prezentat mai sus. În urma reacțiilor chimice de cimentare
31 se formează un material nou - roca de cenușă, care fixează chimic și fizic reziduurile toxice în
masa noului material format prin întărire.

33 Procedeul de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere prin
solidificare - stabilizare în roca de cenușă, conform invenției se realizează în următoarele etape:

35 - se stabilește o rețetă de amestec solid/apă pentru materialul liant. Raportul de amestec
solide/apă este de 1/2, din care partea de solide este formată din 75% cenușă de electrofiltru
37 și 25% subprodus de desulfurare;

 - într-o instalație de preparare a șlamului dens constituită dintr-un rezervor de amestec,
39 o pompă centrifugă cu rotor închis și conducte de recirculare (fig. 1), pe baza rețetei de ames-
tec, se realizează un fluid bifazic omogen care poartă denumirea generică de șlam dens - SD;

41 - fazele de formare a șlamului dens parcurg etapele (prezentate în fig. 2), după cum
urmează:

43 (i) Se formează un amestec între apă și un subprodus de desulfurare - (șlam FGD);

45 (ii) Se introduce în amestec (FGD) o cenușă de electrofiltru (FA), formând astfel
șlamul dens SD, care va fi material liant ($\text{SD} = \text{șlam FGD} + \text{FA}$);

47 (iii) Se introduce o cantitate de reziduu toxic în șlamul dens (SD) la o rețetă prestabilită -
SD-faza 1, ce conține 20% din numitul reziduu toxic raportat la masa de șlam dens (SD) și se
amestecă timp de 20 min într-o instalație cu circuit închis folosind o pompă centrifugală, după
49 care amestecul astfel format este transportat și depozitat în haldă, SD-faza 2;

RO 131486 B1

(iv) Se lasă la întărit, în condiții atmosferice, timp în care are loc formarea unei roci de cenușă în urma reacțiilor chimice de cimentare timp de 10...30 zile. 1

Reacțiile chimice de cimentare sunt amorțate de apa adăugată amestecului care trebuie să umecteze fracțiunile solide ale amestecului. În cenușa de electrofiltru (FA) sunt și particule fragmentate, și acestea vor participa la reacția de cimentare, dar majoritatea particulelor sunt acoperite însă cu o crustă dură, impermeabilă și cu aspect sticlos, care împiedică umectarea miezului și participarea acestuia la reacția de cimentare. 3 5 7

Intensificarea reacțiilor chimice de cimentare și participarea la reacție a unui volum cât mai mare din amestecul SD format se obține la amestecare, la trecerea prin pompa centrifugă, astfel încât, prin frecare intensă între particule dar mai ales prin impact violent a acestora cu peretele pompei, crusta sticloasă a particulelor este fisurată, fragmentată sau chiar desprinsă de pe particulă iar miezul acesteia rămâne expus, intră în contact cu apa și elementele pozzolanice și participă la reacția de cimentare. 9 11 13

Produsul final al invenției este roca de cenușă care se formează prin autoîntărirea șlamului dens obținut prin procedeul prezentat mai sus, trecerea în stare solidă a acestuia se obține după 24 de ore și nu necesită o etapă suplimentară de uscare. În urma reacțiilor chimice de cimentare se formează un material nou, roca de cenușă, care fixează chimic și fizic reziduurile toxice în masa noului material format prin întărire. 15 17

Conform procedeului de mai sus s-au realizat 4 rețete/probe de șlam dens după cum urmează: 19

Proba 1: 80% SD + 10% T_{1A} + 10% T_{1B}; 21

Proba 2: 80% SD + 20% T_{1A};

Proba 3: 80% SD + 10% T_{2A} + 10% T_{2B}; 23

Proba 4: 80% SD + 20% T₃.

T_{1A}, T_{1B}, T_{2A}, T_{2B} și T₃ reprezintă reziduul toxic prelevat de la incineratoare pentru deșeurii menajere solide în amestec funcționale din locațiile: Arnoldstein - Austria (T_{1A}, T_{1B}), Niklasdorf - Austria (T_{2A}, T_{2B}) și respectiv Glückstadt - Germania (T₃). Concentrațiile de metale grele în reziduurile toxice utilizate sunt prezentate în tabelul 1. 25 27

Din roca de cenușă astfel obținută s-au prelevat câte patru eșantioane pentru fiecare probă, care ulterior au fost supuse testelor de levigare conform standardului în vigoare SR-EN 12457-2003. Prin testele de levigare se determină gradul de stabilizare/înglobare a substanțelor toxice în matricea rocii de cenușă. Rezultatele testelor de levigare obținute în urma analizelor în laborator sunt prezentate în tabelul 2, prin care se arată că roca de cenușă are proprietăți de stabilizare și reținere a metalelor grele în matricea de material format în urma procesului de întărire. 29 31 33 35

Pentru a urmări evoluția concentrației de metale grele în levigat, probele au fost menținute în apă, fiind analizate probe de levigat la intervale diferite de timp, și anume la 1 zi, 7 zile, 21 zile și 28 zile. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3. Conform valorilor obținute se constată că roca de cenușă are proprietăți filtrante, prin faptul că se observă o re-adsorbție în timp a metalelor grele, în roca de cenușă. Acest fapt este evidențiat în grafic în fig. 3. 37 39

Prin analiza rezultatelor obținute în experimentul descris mai sus, se constată că roca de cenușă formată prin procedeul descris în prezenta invenție, reprezintă un material inert care poate fi depozitat în haldă (depozit de suprafață) cu respectarea normelor de poluare impuse prin lege. 41 43

Tabel 1: Conținutul de metale grele în reziduurile toxice investigate

Element	V.M.A**	Valori determinate [mg/kg]				
		T _{1A}	T _{1B}	T _{2A}	T _{2B}	T ₃
As	25	41	15	<0.01	36	<0.01
Ba	300	1028	645	1917	1495	<0.01
Cd	5	<0.01	<0.01	224	48	56
Cr _{tot}	70	211	403	696	762	293
Cu	100	451	1193	9360	5598	3190
Hg	2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Mo	30	30	20	108	82	10
Ni	40	29	69	476	516	177
Pb	50	1881	660	6705	678	1206
Sb	5	703	124	962	320	<0.01
Se	7	11	3	9	7	<0.01
Zn	200	11100	6771	14200	8022	8339
Cl ⁻	25000	sld.*	sld.*	sld.*	sld.*	sld.*
F ⁻	500	sld.*	sld.*	sld.*	sld.*	sld.*
SO ₄ ²⁻	50000	sld.*	sld.*	sld.*	sld.*	sld.*

*sld. – sub limita de detecție pentru metoda de analiză FRX

**V.M.A–valori maxime admise conform Meinerului de Mediu Ordinul No.95 din 12/02/2005, pentru materiale toxice

Tabel 2: Conținutul de metale grele în levigat după 24h

Element	V.M.A.*	Valori determinate [mg/kg]			
		Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4
As	0.5	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ba	20	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cd	0.04	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cr _{tot}	0.5	0.2	<0.001	0.7	1
Cu	2	0.4	<0.001	0.4	<0.001
Hg	0.01	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Mo	0.5	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ni	0.4	0.7	<0.001	0.4	0.4
Pb	0.5	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Sb	0.06	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Se	0.1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Zn	4	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cl ⁻	800	2118.57	2986.53	671	447
F ⁻	10	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
SO ₄ ²⁻	1000	40.65	8.49	187.21	28.57

*V.M.A – valori maxime admise conform Meinisterului de Mediu Ordinul Nr.95 din 12/02/2005, pentru materiale inerte

Tabel 3: Variația în timp a concentrației de metale grele în levigat

Rocă de cenușă	Timp expunere [zile]	Concentrația poluantului [mg/kg] s.u.*							
		Cr	Cu	Ni	Cd	Pb	Zn	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Proba 1	1	0.2	0.4	0.7	<0.001	<0.001	<0.001	2118.57	40.65
	7	0.2	<0.001	0.4	<0.001	<0.001	<0.001	2015.91	0.17
	14	0.1	0.4	0.4	<0.001	<0.001	<0.001	1791.92	16.17
	28	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	2277.23	11.00
Proba 2	1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	2986.53	8.49
	7	<0.001	0.4	0.4	<0.001	<0.001	<0.001	3247.85	1.90
	14	<0.001	<0.001	1.4	<0.001	<0.001	<0.001	3527.84	16.17
	28	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	3546.50	1.37
Proba 3	1	0.7	0.4	0.4	<0.001	<0.001	<0.001	671.97	187.21
	7	1	<0.001	1.1	<0.001	<0.001	<0.001	783.96	449.57
	14	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	811.96	513.59
	28	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	839.96	533.67
Proba 4	1	1	<0.001	0.4	<0.001	<0.001	<0.001	447.98	28.57
	7	2.6	<0.001	0.7	<0.001	<0.001	<0.001	531.98	35.00
	14	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	457.98	30.45
	28	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	410.65	46.46

*s.u – substanță uscată

RO 131486 B1

Revendicări

1
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
23

1. Procedeu de tratare a reziduurilor care provin din incinerarea deșeurilor menajere prin solidificare-stabilizare în roca de cenușă, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

- formarea unui amestec între materialul liant și reziduu format din cenușa de electrofiltru, apă și subprodusele de desulfurare;
 - formarea șlamului dens dintr-un amestec între apă și un subprodus de desulfurare;
 - introducerea în șlam a cenușii de electrofiltru care formează materialul liant și o cantitate de reziduu toxic la o rețetă prestabilită care conține până la 30% reziduu toxic raportat la masa de șlam dens;
- amestecarea acestora timp de 20 min, transportarea amestecului întărit și depozitarea acestuia în haldă, în condiții atmosferice, timp în care are loc formarea unei roci de cenușă în urma reacțiilor chimice de cimentare timp de 10...30 zile.

2. Procedeu de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, utilizează subproduse de ardere provenite din procesul tehnologic de valorificare energetică a cărbunelui inferior - lignit.

3. Procedeu de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, activarea hidraulică a reacțiilor chimice de cimentare se realizează într-o pompă centrifugă cu rotor închis pentru șlamuri.

4. Procedeu de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, produsul final îl reprezintă un material inert ce poate fi depozitat în haldă cu respectarea normelor de poluare impuse de legislația de mediu în vigoare.

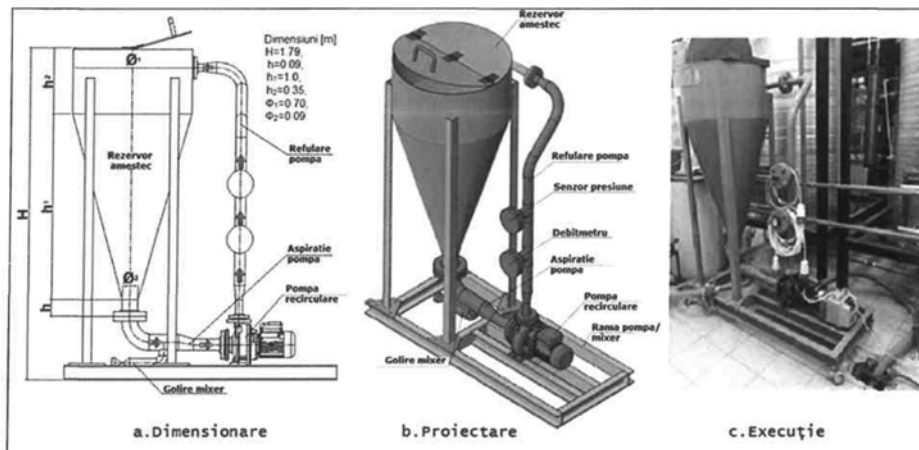


Fig. 1

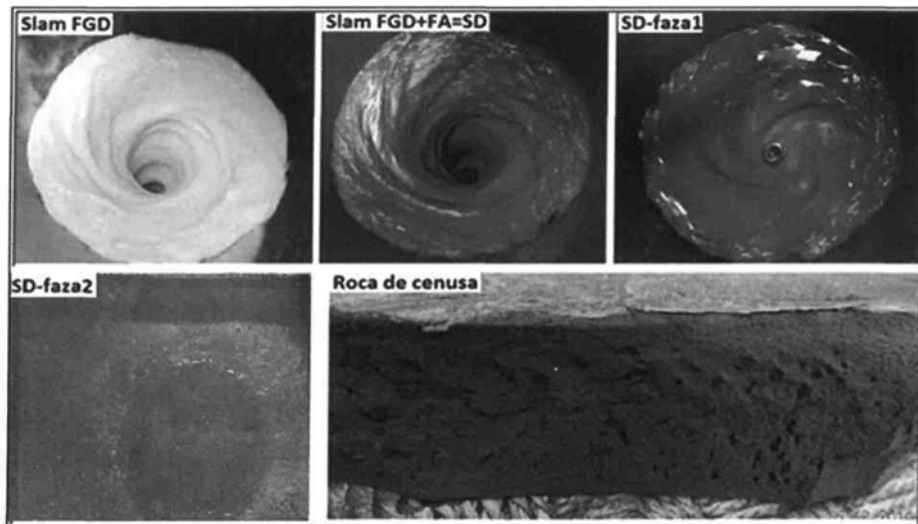


Fig. 2

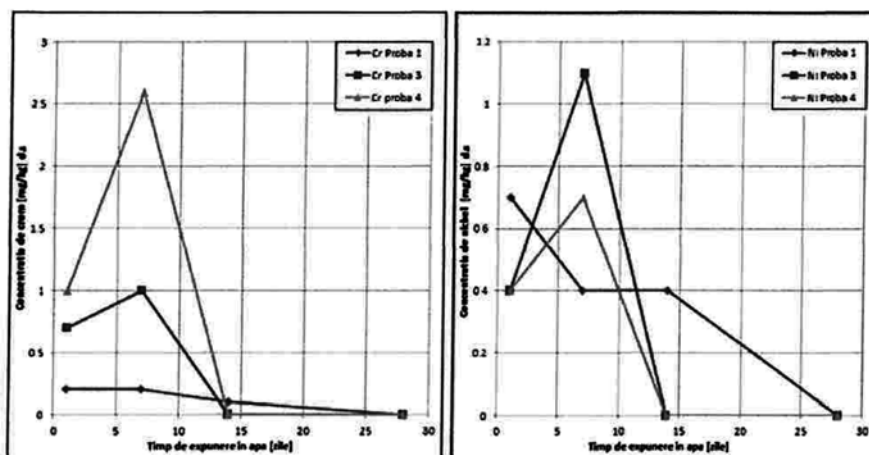


Fig. 3

