



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00841

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

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

(71) Solicitant:
• 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere, pentru depozitare în halde. Procedeu conform invenției constă în amestecarea unui liant de stabilizare, de tip subproduse de desulfurare, pe bază de calciu, provenite de la arderea cărbunelui inferior cu apă, se adaugă un alt liant de tip cenușă de electrofiltru, rezultând șlamul dens, la care se adaugă maximum

20% reziduu toxic, se amestecă timp de 20 min, produsul final este menținut timp de 10...30 zile în condiții atmosferice, rezultând un material inert - roca de cenușă.

Revendicări: 4
Figuri: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. 2015 00841
Data depozit 16-11-2015

33

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

Invenția se referă la un procedeu destinat pentru tratarea reziduurilor aferente incinerării deșeurilor menajere, prin solidificare-stabilizare în roca de cenușă. Domeniul invenției este cel al protecției mediului înconjurător.

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 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 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 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.

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-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 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 depozitele 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 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 incinerarea deșeurilor menajere.

Este cunoscută invenția: CN102295933 (A) — 2011-12-28 „Special stabilizing agent for chromium polluted soil”, care prezintă procedeu de stabilizare a cromului din deșeuri similare cu cele provenite din incinerarea deșeurilor menajere, prin integrarea lor într-un material pe bază de ciment în proporție de 30-60%.

Este cunoscută invenția: DE102007006916 (A1) — 2008-08-14 „Treatment or stabilization of residues comprising boiler ashes, silicate filter dust from combustion plant and/or sewage sludge combustion residues, comprises reacting the residues with a calcium sulfite-containing additives and water”, care prezintă un procedeu de stabilizare a reziduurilor provenite din ardere cu un conținut ridicat de metale grele, prin care se reduce fenomenul de levigare în depozitele de suprafață (halde).

Este cunoscută invenția: US2006189837 (A1) — 2006-08-24 „Method for heavy metal stabilization and cementious agglomeration of flyash and scrubber residues”, care prezintă un procedeu de stabilizare a metalelor grele conținute în reziduuri provenite din incinerare, prin stabilizarea lor într-un material pe bază de ciment.

Dezavantajele utilizării acestor procedee constau în prețul ridicat al materialului liant – cimentul, în costul cu transportul și în investiția cu instalarea de preparare a amestecului liant/reziduu.

Problema tehnică a invenției este aceea de a realiza un procedeu de tratare a reziduurilor mai eficient și mai puțin costisitor utilizând un liant de stabilizare existent în deșeurile din arderea cărbunelui, într-o instalație care să activeze reacțiile chimice de cimentare prin amestecare hidraulică intensă cu obținerea unui produs final inert din punct de vedere ecologic.

Procedeu de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere prin solidificare - stabilizare în roca de cenușă, conform invenției, elimină dezavantajele menționate 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 și conducte de legătură, care realizează activarea reacțiilor chimice prin cicluri de recirculare, astfel încât procedeul va curpinde următoarele etape:

- 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 reziduu toxic.
- Se realizează un fluid bifazic omogen prin amestecarea intensă care poartă denumirea generică de șlam dens – **(SD)**.
- Formarea numitului șlam dens **(SD)** parcurge următoarele faze:
 - (i) Se formează un amestec între apă și un subprodus de desulfurare – (șlam **FGD**);
 - (ii) Se introduce în amestecul **(FGD)** o cenușă de electrofiltru (**FA**), formând astfel șlamul dens **SD**, care reprezintă un material liant ($SD = \text{șlam FGD} + FA$);
 - (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)**;
 - (iv) Se amestecă timp de 20 min, după care amestecul format este transportat și depozitat în haldă, **SD-faza 2**;
 - (v) 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.

Procedeu de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere prin solidificare-stabilizare în roca de cenușă, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- Materialul liant utilizat, reprezentat de cenușa de electrofiltru și subprodusele de desulfurare provenite din arderea cărbunelui, nu implică costuri de producție. Acestea sunt deșeuri/reziduuri aferente valorificării energetice a cărbunelui.
- 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.
- Materialul depozitat prin acest procedeu conduce la creșterea stabilității depozitului.
- 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.
- Se elimină poluarea cu emisii de praf a aerului din zona depozitului și a zonelor învecinate.
- Materialul depozitat prin această metodă are proprietăți filtrante.
- Procedeu poate fi ușor implementată la scară industrială.
- 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.
- 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.
- Procedeu de solidificare/stabilizare propusă 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).

Se dă în continuare, un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile și tabelele cu valori obținute experimental care reprezintă:

-Fig.1, Instalatia pentru prepararea șlamului dens.

-Fig.2, Realizarea șlamului dens și formarea unei roci de cenușă.

-Fig.3, Variația în timp pentru concentrațiile de Cr și Ni în levigatul prelevat din roca de cenușă.

Procedeu 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 cenușa de electrofiltru (material pozzolanic) și subprodusul de desulfurare (pe baza 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.

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 reziduuri toxice. Autoîntărirea șlamului dens se bazează pe reacțiile chimice de cimentare, generate de elementele pozzolanice SiO_2 , Al_2O_3 și Fe_2O_3 ; și de compușii pe bază 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 valorificare energetică a cărbunelui.

Prepararea șlamului dens se face în condiții hidraulice care asigură activarea elementelor 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 în instalația din Figura 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 tangentială a jetului de refulare a pompei către pereții rezervorului se formează un vortex care asigură realizarea unui amestec omogen între particulele solide și apă.

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 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 chimice de cimentare urmărite.

În rețea de amestec, partea lichidă este reprezentată de apă, iar cea solidă de materialul 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 unui fluid bifazic omogen cu proprietăți de autoîntărire, precum și caracteristicile hidraulice optime pentru transportul prin conducte și depozitare în haldă.

Proporția de amestec între materialul liant și reziduu toxic se face într-un raport masic de maxim 1/0.3, adică, cantitatea de reziduu toxic va fi maxim 30% din cantitatea totală de substanță solidă introdusă în amestec. În acest fel se asigură o cantitate suficientă (70%) de material liant pentru a stabili/îngloba reziduu toxic.

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 se formează un material nou – roca de cenușă, care fixează chimic și fizic reziduurile toxice în masa noului material format prin întărire.

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

- 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 și 25% subprodus de desulfurare.
- Într-o instalație de preparare a șlamului dens constituită dintr-un rezervor de amestec, o pompă centrifugă cu rotor închis și conducte de recirculare (Figura 1), pe baza rețetei de amestec, se realizează un fluid bifazic omogen care poartă denumirea generică de șlam dens – SD.
- Fazele de formare a șlamului dens parcurg etapele (prezentate în Figura 2), după cum urmează:
 - (i) Se formează un amestec între apă și un subprodus de desulfurare – (șlam **FGD**);
 - (ii) Se introduce în amestecul (FGD) o cenușă de electrofiltru (FA), formând astfel șlamul dens SD, care reprezintă un materialul liant ($SD = \text{șlam FGD} + FA$);
 - (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**);
 - (iv) Se amestecă timp de 20 min, după care amestecul format este transportat și depozitat în haldă, **SD-faza 2**;
 - (v) 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.

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

- Proba 1: $80\%SD + 10\%T_{1A} + 10\%T_{1B}$;
- Proba 2: $80\%SD + 20\%T_{1A}$;
- Proba 3: $80\%SD + 10\%T_{2A} + 10\%T_{2B}$;
- Proba 4: $80\%SD + 20\%T_3$.

T_{1A} , T_{1B} , T_{2A} , T_{2B} și T_3 reprezintă reziduu toxic prelevat de la incineratoare pentru deșeuri menajere solide în amestec funcționale din locațiile: Arnoldstein – Austria (T_{1A} , T_{1B}), Niklasdorf – Austria (T_{2A} , T_{2B}) și respectiv Glückstadt – Germania (T_3). Concentrațiile de metale grele în reziduurile toxice utilizate sunt prezentate în tabelul 1.

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 roci 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.

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 figura 3.

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.

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 PRX

**V.M.A – valori maxime admise conform Ministerului 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 Ministerului de Mediu Ordinul Nr.95 din 12/02/2005, pentru materialele inert

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

Rocă de conușă	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

REVENDICARI

1. Procedeu de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere prin solidificare-stabilizare în roca de cenușă **caracterizat prin aceea că** se realizează într-o instalație adaptată constituită dintr-un circuit închis conținând un rezervor de tip troncinic, o pompă centrifugă cu rotor închis pentru șlamuri și conducte de legătură, și curpinde următoarele etape:
 - 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 reziduu toxic.
 - Se realizează un fluid bifazic omogen prin amestecarea intensă care poartă denumirea generică de șlam dens – **(SD)**.
 - Formare numitului șlam dens **(SD)** parcurge următoarele faze:
 - (i)** Se formează un amestec între apă și un subprodus de desulfurare – (șlam **FGD**);
 - (ii)** Se introduce în amestecul (FGD) o cenușa de electrofiltru (FA), formând astfel șlamul dens SD, care reprezintă un material liant ($SD = \text{șlam FGD} + FA$);
 - (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)**;
 - (iv)** Se amestecă timp de 20 min, după care amestecul format este transportat și depozitat în haldă, **SD-faza 2**;
 - (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.
2. Procedeu de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere prin solidificare-stabilizare în roca de cenușă, 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 prin solidificare-stabilizare în roca de cenușă, conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** activarea hidraulică a reacțiilor chimice de cementare se realizează într-o pompă centrifugă cu rotor închis pentru șlamuri.
4. Procedeu de tratare a reziduurilor provenite din incinerarea deșeurilor menajere prin solidificare-stabilizare în roca de cenușă, 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.

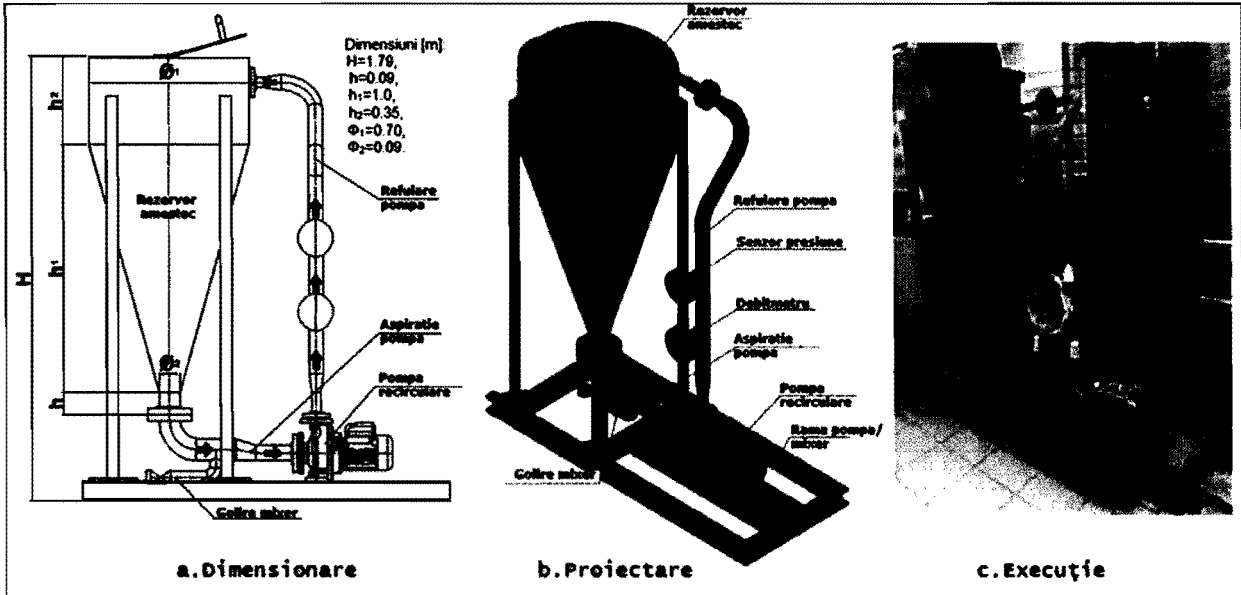


Fig.1

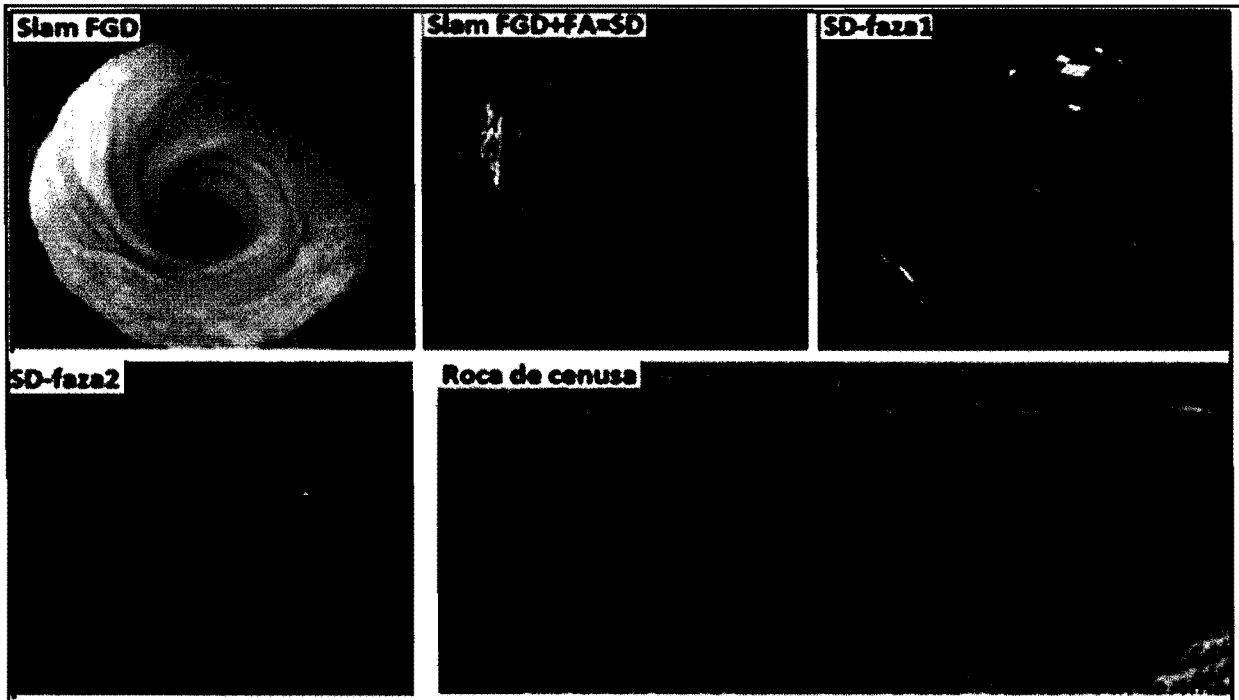


Fig. 2

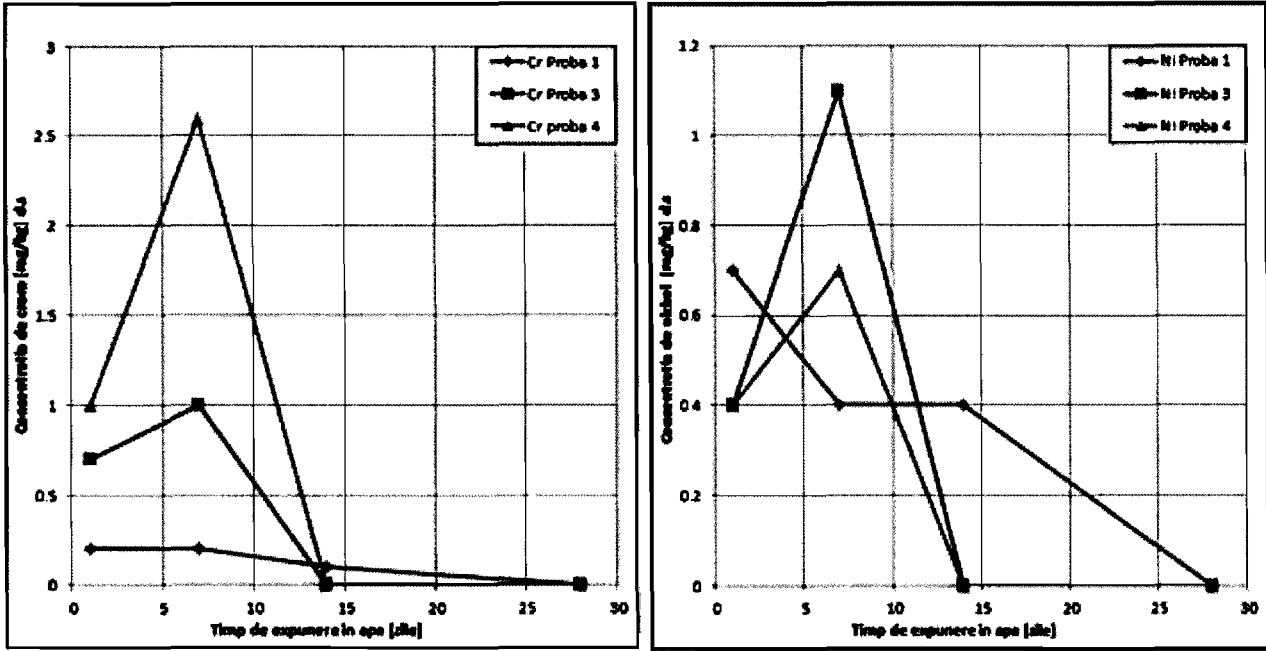


Fig.3