ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901748845A1

Publication Date

20110109

Applicant

SOCIETA' VENETA DEPURATORI E AFFINI - S.VE.D.A. - S.R.L.

Title

PROCEDIMENTO DI TRATTAMENTO DI CENERI OTTENUTE IN IMPIANTI DI INCENERIMENTO DI RIFIUTI.

Front page automatically generated by WIPO

D E S C R I Z I O N E

dell'invenzione avente per titolo:

"Procedimento di trattamento di ceneri ottenute in impianti di incenerimento di rifiuti"

della SOCIETA' VENETA DEPURATORI E AFFINI – S.VE.D.A. – S.R.L. a Silea (Treviso)

depositata il 9 luglio 2009 presso la Camera di Commercio dell'Industria, dell'Artigianato e dell'Agricoltura di Venezia.

La presente invenzione concerne un procedimento di trattamento di ceneri ottenute in impianti di incenerimento di rifiuti.

Sono noti impianti di incenerimento di rifiuti solidi urbani. Tali impianti generalmente comprendono un forno alimentato dai rifiuti, un reattore nel quale i fumi uscenti dal forno e contenenti gas acidi (NOX, HCl, SO_2, HF) e metalli volatili vengono trattati con $NaHCO_3$ in polvere fine per dar luogo a ceneri, che vengono inviate nella discarica.

Poiché tali ceneri comprendono metalli con un carico altamente inquinante e nocivo (piombo, cadmio, zinco, ferro, mercurio, cromo esavalente) lo smaltimento di queste ceneri comporta un notevole onere finanziario per il trattamento che deve essere effettuato in discariche particolari.

Considerando che un carico iniziale di 100 t/g di rifiuti solidi urbani comporta l'ottenimento di circa 4t/g di ceneri inquinanti, si ha un costo per le spese di discarica di circa € 200,00 /ton.

Scopo dell'invenzione è di effettuare un trattamento delle ceneri che consenta non solo di abbassare il loro carico nocivo ed inquinante ma allo stesso tempo consenta di ottenere prodotti utilizzabili industrialmente quali bicarbonato di sodio e cloruro di calcio..

Poiché le ceneri contengono anche alluminio esiste l'inconveniente che la presenza di questo metallo in una soluzione basica a pH > 10 sottoforma di alluminato di sodio solubile, con una variazione di pH verso valori meno basici (pH < 10) dà come risultato la precipitazione di idrossido di alluminio in forma di gel estremamente voluminoso e difficilmente filtrabile e

quindi con aggravio dei costi di depurazione della salamoia ottenuta nelle successive fasi del procedimento

Altro scopo dell'invenzione è di ottenere una soluzione di sali sodici completamente esenti da alluminio.

Tale scopo ed altri che risulteranno dalla descrizione che segue sono raggiunti secondo l'invenzione con un procedimento di trattamento di ceneri ottenute in impianti di incenerimento di rifiuti caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi:

- miscelazione delle ceneri con acqua per ottenere una torbida nella quale la concentrazione dei sali sodici è non inferiore al 5 %, ed un pH non inferiore a 12.
- trattamento della torbida con anidride carbonica gassosa fino al raggiungimento di un pH tra 8, 5 e 10,
- trattamento con un idoneo agente atto a ridurre il Cr^{6+} a Cr^{3+} e con solfuro alcalino a pH basico per ottenere la precipitazione dei metalli presenti in soluzione,
- filtrazione della torbida con ottenimento di una fase solida costituita da una miscela di solfuri ed idrossidi di metalli pesanti da inviare alla discarica, ed una fase liquida contenente cloruro di sodio, bicarbonato di sodio, carbonato di sodio e solfato di sodio

La presente invenzione viene qui di seguito ulteriormente chiarita nella sua formulazione generale riportata a scopo puramente esemplificativo e non limitativo.

Il procedimento di trattamento secondo l'invenzione prevede che le ceneri, in uscita dall'impianto di incenerimento dei rifiuti solidi urbani, vengano inviate ad un reattore, munito di agitatore, nel quale vengono miscelate a

temperatura ambiente con acqua in un rapporto ponderale da 1:0,9 a 1:4 per ottenere una torbida nella quale la concentrazione dei sali sodici è non inferiore al 5%

Il tempo di miscelazione è di circa da 3 min a 4 ore a seconda della concentrazione dei sali sodici e il pH è non inferiore a 12.

Al termine della fase di miscelazione si introduce una corrente di anidride carbonica gassosa nella torbida ottenuta abbassando di conseguenza il pH nella torbida stessa ad un valore compreso fra 8,5 e 10. In questo modo viene provocata la precipitazione di idrossido di alluminio che viene conglobato ed assorbito nel materiale inerte presente.

Allo stesso tempo precipitano anche gli idrossicarbonati di metalli anfoteri presenti che sono solubili a pH compreso fra 12 e 14 (ad esempio Sb, Sn, Al, Pb, Cr). Inoltre si provoca la conversione degli idrati e carbonati di sodio presenti in soluzione in bicarbonato di sodio solubile in acqua ottenendo una riduzione del consumo di ammoniaca nella fase successiva alla filtrazione

Successivamente la fase liquida contenuta nella torbida ottenuta viene sottoposta ad un primo trattamento con un agente riducente (idrosolfito di sodio, solfuro di sodio, tetrasolfuro di sodio) che provoca la riduzione del Cr^{6+} a Cr^{3+}, e un successivo trattamento con un solfuro di sodio a pH basico con conseguente precipitazione dei metalli pesanti presenti nella fase liquida e la riduzione finale del cromo 6+ a cromo 3+.

Al termine di questo trattamento la torbida viene sottoposta ad un trattamento di filtrazione in continuo per dare una fase solida (costituita da una miscela di solfuri ed idrossidi di metalli pesanti) che viene inviata a discarica, ed una fase liquida avente pH compreso tra 8,5 e 10.

La fase liquida viene quindi trattata con anidride carbonica gassosa e ammoniaca gassosa per la conversione totale dei sali sodici in bicarbonato di sodio, cloruro e solfato di ammonio e carbonato ammonico.

Da questa soluzione viene filtrato e/o centrifugato il bicarbonato di sodio prodotto dalla reazione che viene successivamente asciugato e riciclato nell'impianto di depurazione fumi.

In questo modo viene consentito il recupero pressoché totale del bicarbonato che era stato utilizzato per la neutralizzazione dei fumi acidi provenienti dall'incenerimento dei rifiuti.

La soluzione acquosa proveniente dalla filtrazione e/o centrifigato del bicarbonato di sodio viene inoltre trattata in un idoneo impianto con ossido di calcio per recuperare l'ammoniaca utilizzata per la conversione dei sali sodici in bicarbonato di sodio.

Dalle acque trattate con il latte di calce si ottiene come sotto prodotto una soluzione di cloruro di calcio che, dopo concentrazione, può essere riutilizzata e venduta, ad esempio ai Comuni per il lo scioglimento della neve e del ghiaccio nei periodi invernali.

Inoltre il procedimento secondo l'invenzione presenta l'ulteriore vantaggio che, essendo l'anidride carbonica, utilizzata nel processo di carbonatazione, prelevata dagli stessi fumi prodotti dall'inceneritore, viene ridotto lo scarico di gas serra nell'atmosfera.

In una variante realizzativa il procedimento prevede di mescolare le ceneri con acqua e di effettuare una filtrazione per ottenere una prima fase solida da inviare alla discarica. La fase liquida viene quindi sottoposta a trattamento con i reagenti chimici nel modo sopra descritto.

In una variante realizzativa il procedimento secondo l'invenzione prevede di aggiungere una soluzione di cloruro di calcio e idrato di calcio (recuperati dall'ultima fase del procedimento) alla torbida da sottoporre ad assorbimento di CO_2, così da liberare idrossido di sodio misto a cloruro di sodio dal solfato sodico eventualmente presente e tali idrossidi, estremamente reattivi con CO_2, vengono a loro volta convertiti in bicarbonato.

In ogni caso la fase di carbonatazione deve essere sospesa quando il contenuto in bicarbonato di sodio della torbida raggiunge i 50-60 gr/litro, per evitare la precipitazione di bicarbonato sodico, che verrebbe poi perso nella successiva fase di filtrazione.

La miscela di bicarbonato di sodio e cloruro di sodio viene poi trattata con NH_3 e CO_2 per la conversione finale del cloruro di sodio presente accanto alla soluzione satura di bicarbonato.

Le acque ammoniacali contenti cloruro ammonico in soluzione concentrata e tracce di metalli pesanti vengono successivamente trattate per eliminare i metalli pesanti secondo i noti metodi di depurazione delle acque e cioè o con solfuro sodico o con prodotti organici chelanti che fanno precipitare i metalli pesanti oppure con resina a scambio ionico in forma resina NH_4.

Il bicarbonato ottenuto verrà riutilizzato nell'impianto di incenerimento in quanto perfettamente idoneo per tale uso.

La presente invenzione è stata illustrata e descritta in una sua preferita formulazione generale, ma si intende che varianti esecutive potranno ad essa in pratica apportarsi, senza peraltro uscire dall'ambito di protezione del presente brevetto per invenzione industriale.

R I V E N D I C A Z I O N I

1. Procedimento di trattamento di ceneri ottenute in impianti di incenerimento di rifiuti caratterizzato dal fatto di comprendere le seguenti fasi:

- miscelazione delle ceneri con acqua per ottenere una torbida nella quale la concentrazione dei sali sodici è non inferiore al 5 %, e con pH non inferiore a 12.
- trattamento della torbida con anidride carbonica gassosa fino al raggiungimento di un pH compreso tra 8,5 e 10,
- trattamento con un idoneo agente atto a ridurre il Cr^{6+} a Cr^{3+} e con solfuro alcalino a pH basico per ottenere la precipitazione dei metalli presenti in soluzione,
- filtrazione della torbida con ottenimento di una fase solida costituita da una miscela di solfuri ed idrossidi di metalli pesanti da inviare alla discarica, ed una fase liquida contenente cloruro di sodio, bicarbonato di sodio, carbonato di sodio e solfato di sodio

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che prima del trattamento con anidride carbonica si aggiunge una soluzione di cloruro di calcio e idrato di calcio.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che prima di effettuare il trattamento con l'agente riducente e con il solfuro alcalino si effettua una fase di filtrazione per separare una fase solida, da inviare alla discarica, dalla fase liquida.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la miscelazione delle ceneri con acqua viene effettuata in un rapporto ponderale compreso fra 1: 0,9 e 1:4.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il tempo di miscelazione è compreso tra 3 min e 4 ore.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la miscelazione è effettuata a temperatura ambiente.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che il trattamento di filtrazione viene effettuato in continuo.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiega come agente riducente idrosolfito di sodio.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiega come agente riducente solfuro di sodio.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si impiega come agente riducente tetrasolfuro di sodio.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che la precipitazione dei metalli presenti in soluzione è effettuata con solfuro di sodio.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che si tratta la fase liquida filtrata contenente sali sodici con anidride carbonica e ammoniaca per l'ottenimento di bicarbonato di sodio, cloruro e solfato di ammonio e carbonato ammonico.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 12 caratterizzato dal fatto che si effettua la filtrazione e/o la centrifugazione del bicarbonato di sodio.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13 caratterizzato dal fatto che si tratta la soluzione liquida filtrata con calce viva o idrossido di sodio per riottenere ammoniaca di recupero.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 14 caratterizzato dal fatto che si effettua la concentrazione delle acque madri contenenti cloruro di calcio.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 12 caratterizzato dal fatto che il bicarbonato di sodio ottenuto viene riutilizzato nell'impianto di depurazione dei fumi.

p.i. della SOCIETA' VENETA DEPURATORI E AFFINI – S.VE.D.A. – S.R.L.

Dr. Ing. Paolo Piovesana

C L A I M S

1. Procedure for the treatment of ash obtained in refuse incineration plants, characterized by the fact that it comprises the following stages:

- mixing of the ash with water in order to obtain a suspension with a concentration of sodium salts of at least 5% and a pH of at least 12.
- treatment of the suspension with carbon dioxide gas until a pH between 8.5 and 10 is achieved.
- treatment with an agent suitable for reducing the Cr^{6+} to Cr^{3+} and with alkali sulphide with an alkaline pH in order to achieve the precipitation of the metals present in the solution.
- filtering of the suspension with obtaining a solid phase constituted by a mixture of sulphides and heavy metal hydroxides that are to be sent to a waste disposal site, and a liquid phase containing sodium chloride, sodium bicarbonate, sodium carbonate and sodium sulphate.

2. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that before the treatment with carbon dioxide, a solution of calcium chloride and calcium hydrate is added.

3. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that before the treatment with the reducing agent and with the alkaline sulphide, a filtration stage is carried out for separating a solid phase, which is to be sent to the waste disposal, from the liquid phase.

4. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that the mixing of the ash with water is carried out in a weight ratio between 1: 0.9 and 1:4.

5. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that the time of mixing adds up to between 3 min and 4 hours.

6. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that the mixing is carried out at room temperature.

7. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that the filtering treatment is carried out continuously.

8. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that sodium hydrosulphite is used as reducing agent.

9. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that sodium sulphite is used as reducing agent.

10. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that sodium tetrasulphite is used as reducing agent.

11. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that the precipitation of the metals present in the solution is carried out with sodium sulphite.

12. Procedure according to claim 1, characterized by the fact that the filtered liquid phase containing sodium salts is treated with carbon dioxide and ammonia in order to obtain sodium bicarbonate, chloride and ammonium sulphate and ammonium carbonate.

13. Procedure according to claim 12, characterized by the fact that filtration and/or centrifugation of the sodium bicarbonate is carried out.

14. Procedure according to claim 13, characterized by the fact that the filtered liquid solution is treated with quicklime or sodium hydroxide in order to regain recovered ammonia.

15. Procedure according to claim 14, characterized by the fact that a concentration of the mother liquid containing calcium chloride is carried out.

16. Procedure according to claim 12, characterized by the fact that the obtained sodium bicarbonate is reused in the flue gas purification facility.