



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2016 00818**

(22) Data de depozit: **14/11/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2018** BOPI nr. 1/2018

(41) Data publicării cererii:  
**30/06/2017** BOPI nr. 6/2017

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE**  
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI  
NR. 4, RÂURENI, VL, RO

(72) Inventatori:  
• **DAVID ELENA**, STR.I.L. CARAGIALE  
NR.1, BL.A 41/I, SC.B, ET.1, AP.3,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;  
• **ȘTEFĂNESCU IOAN**,  
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• **ARMEANU ADRIAN**,  
STR.HENRI COANDĂ NR.27, BL.S4, SC.A,  
AP.10, RÂMNICU-VÂLCEA, VL, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 5965105 (A); US 6027708 (A);  
CN 104591208 (A); X. QUEROL, N.  
MORENO, J. C. UMANA, A. ALASTUEY, E.  
HERNANDEZ, A. LOPEZ-SOLER, F.  
PLANA, "SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM  
COAL FLY ASH", INTERNATIONAL  
JOURNAL OF COAL GEOLOGY, VOL. 50,  
PAG. 413-423, 2002**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A ZEOLITULUI X  
DIN FRAȚIA OXIDICĂ SEPARATĂ DIN CENUȘĂ,  
ȘI ZEOLITUL X ASTFEL OBTINUT**



# RO 131956 B1

1 Prezenta invenție se referă la un proces pentru sinteza zeoliților din cenușă.

3 Se cunoaște faptul că, în întreaga lume, milioane de tone de cenușă rezultă de la  
centralele de producere energie, bazate pe utilizarea ca și combustibil a cărbunelui și  
5 biomasei. Din cantitatea totală de cenușă rezultată, în jur de 60% este eliminată prin diferite  
metode. În plus, cantitatea de cenușă cu fracție mare în carbon nears a crescut mult în ultimii  
7 ani și ca urmare a punerii în aplicare a regulamentelor din ce în ce mai restrictive privind  
emisiile de NOx [Ahmaruzzaman M., *A review on the utilization of fly ash. Prog Energy  
9 Combust* 2010; 36: 327-363; Querol X., Moreno N., Umana J. C., and al., *Synthesis of  
zeolites from coal fly ash: an overview. Int.J.Coal Geol.*, 2002;50: 413; Fotovat F.,  
11 Kazemian H., Kazemian M., *Synthesis of Na-A and faujasituc zeolites from high silicon  
fly ash. Mater.Res.Bull.*, 2009; 44:913; Inada M., Eguchi Y., Enomoto N., Hojo J.,  
13 *Synthesis of zeolite from coal fly ashes with different silica - alumina composition.  
Fuel*, 2005; 84:299].

15 Această situație a restricționat utilizarea principală a cenușii în industria cimentului  
sau ca material de umplutură în asfalt, ceea ce impune găsirea de soluții noi pentru utilizare.  
De asemenea, utilizarea cenușii rezultate de la consumul de cărbune este o cerință  
17 importantă în managementul deșeurilor de acest tip, și în folosirea eficientă și durabilă a  
cărbunelui fosil. Din alt punct de vedere, cenușa constituie o resursă minerală deosebit de  
19 valoroasă, abundentă și economică, ce poate înlocui cu succes materii prime costisitoare,  
în cazul în care pot fi găsite noi soluții pentru utilizarea cu beneficii economice și de mediu.  
21 Pentru producătorii de cenușă, soluții noi de utilizare îi ajută să devină capabili de a reduce  
costurile de eliminare a deșeurilor, care constituie o parte importantă din costul total anual  
23 de funcționare a instalațiilor de control al poluării aerului la centralele de producere energie.  
Alternativele pentru reutilizarea cenușii sunt legate în general de aplicații pentru obținerea  
25 de materiale de construcții (ciment), ca material de adaos la prepararea de asfalt, sau ca  
material de umplere a puțurilor minelor trecute în conservare sau închidere, dar acestea sunt  
27 realizate cu o eficiență destul de limitată.

29 Procesul conform invenției se referă la sinteza zeoliților de tip X, care se carac-  
terizează prin pori în domeniul micro- și mezoporilor. Zeoliții sunt aluminosilicați hidratați,  
caracterizați de o structură deschisă tridimensională, care îi face foarte utili în aplicații  
31 practice variate, și sunt angajați în particular să rezolve probleme de mediu, cum ar fi cele  
legate de imobilizarea elementelor toxice. Această utilizare este strâns legată de capacitatea  
33 lor de schimb cationic (CEC), de o arie de suprafață mare și de caracteristicile structurale  
tipice (porozitate), care permit absorbția și încapsularea poluanților. Zeoliții sintetici sunt  
35 caracterizați de o capacitate de schimb cationic și de o capacitate de absorbție similară cu  
cele ale zeoliților naturali, iar în multe cazuri chiar mai mare decât ale acestora.

37 Cenușa este un produs secundar, rezultat la centralele de producere de energie, și  
este compusă din material mineral refractar, rezultat din combustia incompletă a  
39 combustibilului, și conține componente reziduale din compoziția cărbunelui inițial. În particular,  
cenușa este caracterizată de trei tipuri de constituenți: minerale (în principal cuarț, mulit,  
41 hematită și magnetită), particule de cărbune nears, și, predominant, o fază amorfă de  
aluminosilicați. În virtutea structurii sale atomice dezordonate, a naturii sale poroase și a  
43 abundenței sale, silicea reprezintă constituentul principal implicat în reacția chimică asociată  
cu utilizarea cenușii în sinteza zeoliților. În ultimi ani, pornind de la cenușă ca materie primă,  
45 au fost propuse numeroase metode de sinteză a zeoliților, în general bazate pe activare  
hidrotermică. Diferențele se referă la tipul de soluții alcaline, concentrația agenților alcalini,  
47 rata dintre soluția alcalină și masa de cenușă zburătoare utilizată, temperatura utilizată,  
timpul de reacție, presiunea și tipul de incubație.

# RO 131956 B1

Diferite tipuri de zeoliți pot fi sintetizați, deși zeoliți de tip X, sau faujiti, sunt în particular interesanți în ceea ce privește caracteristicile și posibilele utilizări, deoarece prezintă capacități de schimb cationic ridicat, datorită structurii sale caracterizată de pori de dimensiuni mai mari. 1  
3

Este cunoscut, din cererea de brevet **US 6027708 (A)**, un procedeu pentru sinteza zeolitului Y din cenușă, care cuprinde următoarele etape: granulara, amestecarea cenușii cu sodă caustică într-un raport de 1:0,4...1,2, pentru a obține un amestec fin, omogen, care se încălzește la 500...600°C, timp de 1...2 h, urmată de răcirea, amestecarea masei topite cu apă distilată, cu adăugare simultană de aluminat de sodiu în prezență de clorură de sodiu timp de 8...10 h, rezultând un aluminosilicat amorf, care se cristalizează hidrotermic la o temperatură de 90...100°C, timp de 4 h, apoi se spală și se usucă la 50...60°C. 5  
7  
9  
11

Din brevetul **US 8404609 B2** este cunoscută funcționalizarea particulelor de cenușă pentru utilizarea la separarea uleiului de apă. 13

Din cererea de brevet **CN 104591208 (A)** este cunoscut un zeolit de tip X, având o structură de faujit, și metoda de preparare a acestuia, în care raportul molar al elementelor sau grupărilor moleculare din amestec Si:Al:OH:H<sub>2</sub>O este 1...6: 0,4...2,4:3...18:110. 15

În general, pentru sinteza zeoliților de tip X sunt utilizate două procese: un proces hidrotermic și un proces hidrotermic împreună cu un pretratament termic la temperatură ridicată ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ). De asemenea, este cunoscut faptul că, prin conversia cenușii în zeoliți prin proces hidrotermal, are diferite aplicații, sinteza de zeoliți având loc, dar nu a fost posibilă o reproducere păstrând condițiile inițiale, dat fiind faptul că procesul depinde foarte mult de proprietățile inițiale ale cenușii. Mai mult, procesul hidrotermal are loc cu o eficiență scăzută în formarea de zeolit X, numai o parte din particulele de cenușă sunt convertite în zeolit. Utilizarea de apă distilată sau apă de robinet pentru a prepara soluția este costisitoare pentru procesul industrial, pentru sinteza zeoliților artificiali. Studii în domeniu descriu formarea de zeoliți utilizând cenușa zburătoare și apa distilată prin proces hidrotermal, dar cu un pretratament la temperatură ridicată ( $>500^\circ\text{C}$ ), și apoi etapa de incubare la temperatură  $>60^\circ\text{C}$  [**Ruen-Ngam D., Rungsuk D., Apiratikul R., Pavasant P., Zeolite formation from coal fly ash and its adsorption potențial, J. Air & Waste Manage.Assoc. 2009; vol. 59/10, p. 1140**]. Acest proces prezintă un grad mai mare de conversie a cenușii în zeolit, comparativ cu utilizarea numai a procesului hidrotermic, fără un pretratament termic. Datele prezente în literatură de fapt arată o evidență a formării zeoliților atunci când se utilizează și o etapă de pretratament termic. Este de aceea necesar ca, pentru un proces de producere a zeolitului X, să se rezolve problemele legate de randament scăzut în sinteză, și a costurilor ridicate de producere. 17  
19  
21  
23  
25  
27  
29  
31  
33  
35

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea, cu randament ridicat, de zeolit de tip X din fracția oxidică din cenușă, eliminând inconvenientul variației în compoziție și caracteristici inițiale ale cenușii, utilizând apa sărată din salină sau mare în locul apei distilate, acest lucru permițând o temperatură de incubare mai scăzută, deoarece mediul alcalin și concentrația crescută de ioni alcalini favorizează procesul de incubare la temperatură mai scăzută, și conduce la creșterea randamentului de sinteză. De asemenea, este demonstrat că are loc o creștere semnificativă în producția de zeolit dacă se utilizează în proces numai fracția oxidică din cenușă, și nu cenușa ca atare, eliminând astfel inconvenientul de variație în compoziție și caracteristici inițiale ale cenușii, care poate să conțină o fracție mai mare sau mai mică de cărbune nears, precum și o fracție magnetică, de asemenea, variabilă. Totodată, procesul hidrotermal este precedat de o etapă de pretratament termic la temperatură ridicată ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ), ce are rolul de a îmbunătăți eficiența procesului de sinteză, iar utilizarea ca mediu de incubare, în loc de apă distilată sau de robinet, a apei sărate ( $\geq 3\%$ ), care se găsește în mod natural în saline sau în mare, și al cărei cost este redus, scade costurile de producere și consumul de energie, permițând o temperatură de incubare mai joasă, în intervalul 25...45°C. 37  
39  
41  
43  
45  
47  
49  
51

# RO 131956 B1

- 1 Procesul constă în următoarele etape:
- 3 (1) Separarea fracției oxidice din cenușa zburătoare.
- 5 (2) Amestecarea fracției oxidice cu hidroxid de sodiu sau potasiu, într-un raport  
1:1,2...1,4.
- 7 (3) Măcinarea amestecului obținut.
- 9 (4) Tratarea termică a amestecului mărunțit în atmosferă inertă de azot, pentru  
1...2 h, la temperatură ridicată ( $\geq 500^{\circ}\text{C}$ ).
- 11 (5) Răcirea amestecului tratat termic, și transformarea în pulbere fină, prin măcinare.
- 13 (6) Dispersarea materialului sub formă de pulbere, obținut în etapa (5), în apă sărată  
( $\geq 3\%$ ).
- 15 (7) Agitarea mecanică a amestecului obținut în etapa (6), timp de 12 h, și incubarea  
la temperatură cuprinsă în intervalul  $25...45^{\circ}\text{C}$ , timp de 4 zile.
- 17 (8) Separarea fazei solide de faza lichidă, prin filtrare și centrifugare.
- 19 (9) Spălarea fazei solide rezultate, centrifugarea și uscarea.
- 21 (10) Produs final - Zeolit X.

Avantajele procesului în acord cu această invenție se referă la:

- 17 - reducerea cantității de cenușa zburătoare care se depozitează în gropi de gunoi;
- 19 - reducerea gradului de poluare a mediului;
- 21 - creșterea randamentului de producție a zeolitului de tip X;
- 23 - eliminarea costurilor la scară largă de utilizare a apei distilate sau a apei de robinet;
- eliminarea sau reducerea majoră a costurilor legate de realizarea temperaturii de  
incubație, deoarece, prin utilizarea apei sărate, zeolitul X se formează la temperatură mai  
scăzută.

25 Toate aceste avantaje, precum și altele sunt prezentate mai jos, cu referire la  
fig. 1...6. Procesul de sinteză a zeolitului X, pornind de la cenușa zburătoare, ca materie  
primă, în acord cu această invenție, se bazează pe un proces hidrotermic având un  
27 pretratament termic de fuziune, și cuprinde etapele prezentate mai sus, și reprezentate  
schematic în fig. 1. Compoziția chimică a fracției oxidice separată din cenușa zburătoare, și  
29 testată pentru producerea de zeolit X, a fost determinată utilizând metoda standard ASTM  
C618-08. Componentii predominanți determinați sunt:  $\text{SiO}_2$  52,42%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  37,22%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
31 0,14%;  $\text{MgO}$  1,28%;  $\text{CaO}$  1,17%;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,52%;  $\text{K}_2\text{O}$  2,84%;  $\text{TiO}_2$  1,36%;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,45%; LOI  
33 2,58%. Raportul  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  este de 1,40, iar suma oxizilor principali, determinați în fracția  
oxidică, arată ca cenușa din care s-a separat este o cenușă din clasa F (aluminosilicații fiind  
predominanți).

35 Conform invenției, apa sărată este utilizată în etapa (6), pentru dispersarea  
amestecului rezultat din etapa de fuziune (4), răcit și mărunțit în etapa (5), și incubat în  
37 intervalul de temperatură  $25...45^{\circ}\text{C}$ . Etapele (3) și (5) de mărunțire se realizează prin  
măcinare timp de 15 min, utilizând o moară cu bile la 600 rpm, și au rolul de a reduce  
39 dimensiunea particulelor, de a crește suprafața specifică și a produce material format din  
particule fine ( $\leq 50 \mu\text{m}$ ), care să poată fi pulverizat în apă. Pulverizarea este realizată cu  
41 ajutorul unui pulverizator mecanic.

43 Procesul conform invenției presupune formarea unui amestec solid din fracția oxidică  
separată din cenușa zburătoare și  $\text{NaOH}$  ( $\text{KOH}$ ), într-un raport bine stabilit, care este  
mărunțit prin măcinare, utilizând pentru această operație o moară. Materialul fin mărunțit este  
45 apoi topit într-un creuzet în cuptor, la o temperatură de cel puțin  $500^{\circ}\text{C}$ , temperatură  
deasupra temperaturii de topire a  $\text{NaOH}$  sau  $\text{KOH}$ , de  $322^{\circ}\text{C}$ , respectiv,  $360^{\circ}\text{C}$ , pentru o  
47 perioadă de 2 h, după care masa topită este răcită. Masa solidă rezultată este mărunțită, și  
pudra obținută este amestecată cu apă sărată ( $\geq 3\%$ ), pentru a forma o emulsie care este

# RO 131956 B1

menținută sub agitare pentru o perioadă de 10...16 h, preferabil 12 h. După etapa de agitare, soluția este menținută la incubare timp de 2...5 zile, preferabil 4 zile, la o temperatură cuprinsă în intervalul 25...50°C, preferabil 25...45°C. Procesul se finalizează cu separarea fazei solide de cea lichidă, spălarea fazei solide centrifugare și uscare timp de 8...12 h la o temperatură de 75...80°C. Prin experimentele realizate s-a descoperit că, prin înlocuirea apei distilate cu apă sărată ( $\geq 3\%$ ), zeolitul de tip X s-a format în condițiile menționate, și deja chiar de la temperatura 25°C randamentul este semnificativ, iar la 35°C randamentul rezultat este ridicat (aproximativ 86,5%), în timp ce prin utilizarea apei distilate și a unei temperaturi de 25°C și 35°C, randamentul în zeolit este nesemnificativ, așa cum rezultă și din difractogramele efectuate (fig. 3...4). La temperatura de 40°C, randamentul în cazul utilizării apei sărate este crescut (aproximativ 90%), în timp ce, în cazul utilizării apei distilate, și menținând aceeași temperatură de incubație de 40°C, randamentul este mult mai mic (aproximativ 30%), așa cum reiese și din fig. 5. La temperatura de 45°C, randamentele obținute în cazul utilizării apei distilate și apei sărate sunt destul de apropiate (aproximativ 90%, fig. 6). Conform acestor date, temperatura optimă pentru obținerea de zeolit X este cuprinsă în intervalul 35...45°C, în cazul utilizării apei sărate în locul celei distilate. În plus, alături de obținerea unui efect surprinzător de formare a zeolitului X sub temperatura de 40...45°C, utilizarea apei sărate permite o temperatură de incubație în domeniul 35...40°C, cu un randament mult mai mare decât în cazul utilizării apei distilate. Rezultă de aici costuri scăzute pentru sinteză, prin înlăturarea consumului de apă distilată și scăderea temperaturii de incubație.

Se prezintă în continuare câteva exemple de aplicare a procesului de formare a zeoliților sintetici tip X, pornind de la cenușă, angajând fracția oxidică din componenta acesteia, apă sărată ( $\geq 3\%$ ) și temperaturi de incubare în intervalul 25...45°C.

## Exemplul 1

În concordanță cu prezentul exemplu, proba de cenușă este separată în cele trei fracții. Frația oxidică este amestecată cu hidroxid de sodiu (NaOH) în raportul 1:1,2, amestecul obținut este mărunțit la o dimensiune a particulelor  $\leq 50 \mu\text{m}$ , utilizând pentru această operație o moară cu bile. După mărunțire, materialul este introdus într-un creuzet de ceramică, și topit la temperatura de 500°C, timp de 2 h. În continuare amestecul este răcit și sfărâmat inițial manual, și apoi măcinat utilizând moara cu bile, pentru a aduce din nou materialul la o pudră fină. Apoi, din această pudră, s-au cântărit 100 g care s-au dispersat în 488 ml apă sărată (3%), și amestecul rezultat s-a menținut la temperatura camerei, sub agitare mecanică, timp de 12 h. După această operație, amestecul format din fracție oxidică, hidroxid de sodiu și apă sărată a fost menținut la incubație timp de 4 zile, la temperatura de 25°C. După etapa de incubație, partea solidă a fost separată de partea lichidă prin filtrare și apoi centrifugare timp de 10 min, cu o viteză de centrifugare de 4000 rpm, la temperatura camerei. Solidul rezultat a fost spălat cu apă distilată și supus din nou procesului de centrifugare, apoi uscat în cuptor timp de 10 h, la 80°C.

Procesul a fost repetat în aceleași condiții, cu excepția faptului că apa sărată a fost înlocuită cu apă distilată. Fig. 3 prezintă difractograma realizată pentru zeolitul X care s-a obținut la 25°C, cu apă sărată și apă distilată.

Materialul zeolitic sintetizat a fost caracterizat în ceea ce privește următoarele proprietăți: volumul total de micro- și mezopori, aria suprafeței BET și capacitatea de schimb cationic (CEC). Volumul total de micro- și mezopori a fost de 0,28 cm<sup>3</sup>/g, aria suprafeței BET de 260 m<sup>2</sup>/g, și capacitatea de schimb cationic (CEC) de 200 meq/100 g.

# RO 131956 B1

## 1 Exemplul 2

3 În concordanță cu prezentul exemplu, proba de cenușă este separată în cele trei  
fracții. Frația oxidică este amestecată cu hidroxid de sodiu (NaOH) în raportul 1:1,2,  
5 amestecul obținut este mărunțit la o dimensiune a particulelor  $\leq 50 \mu\text{m}$ , utilizând pentru  
această operație o moară cu bile. După mărunțire, materialul este introdus într-un creuzet  
7 de ceramică și topit la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , timp de 2 h. În continuare amestecul este răcit  
și sfărâmat inițial manual și apoi măcinat, utilizând moara cu bile, pentru a aduce din nou  
9 materialul la o pudră fină. Apoi din această pudră s-au cântărit 100 g care s-au dispersat în  
488 ml apă sărată (3%), și amestecul rezultat s-a menținut la temperatura camerei sub  
11 agitare mecanică timp de 12 h. După această operație, amestecul format din fracție oxidică,  
hidroxid de sodiu și apă sărată a fost menținut la incubare timp de 4 zile, la temperatura de  
13  $35^\circ\text{C}$ . După etapa de incubare, partea solidă a fost separată de partea lichidă prin filtrare și  
apoi centrifugare timp de 10 min, cu o viteză de centrifugare de 4000 rpm, la temperatura  
15 camerei. Solidul rezultat a fost spălat cu apă distilată și supus din nou procesului de  
centrifugare, apoi uscat în cuptor timp de 10 h, la  $80^\circ\text{C}$ . Procesul a fost repetat în aceleași  
17 condiții, cu excepția faptului că apa sărată a fost înlocuită cu apă distilată. Fig. 4 prezintă  
difractograma realizată pentru zeolitul X, care s-a obținut la  $35^\circ\text{C}$ , cu apă sărată și apă  
distilată.

19 Materialul zeolitic sintetizat a fost caracterizat în ceea ce privește următoarele  
proprietăți: volumul total de micro- și mezopori, aria suprafeței BET și capacitatea de schimb  
21 cationic (CEC). Volumul total de micro- și mezopori a fost de  $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$ , aria suprafeței BET  
de  $330 \text{ m}^2/\text{g}$  și capacitatea de schimb cationic (CEC) de  $230 \text{ meq}/100 \text{ g}$ .

## 23 Exemplul 3

În concordanță cu prezentul exemplu, proba de cenușă este separată în cele trei  
25 fracții. Frația oxidică este amestecată cu hidroxid de sodiu (NaOH) în raportul 1:1,2,  
amestecul obținut este mărunțit la o dimensiune a particulelor  $\leq 50 \mu\text{m}$ , utilizând pentru  
27 această operație o moară cu bile. După mărunțire, materialul este introdus într-un creuzet  
de ceramică și topit la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , timp de 2 h. În continuare amestecul este răcit  
29 și sfărâmat inițial manual, și apoi măcinat utilizând moara cu bile, pentru a aduce din nou  
materialul la o pudră fină.

31 Apoi din această pudră s-au cântărit 100 g, care s-au dispersat în 488 ml apă sărată  
(3%), și amestecul rezultat s-a menținut la temperatura camerei, sub agitare mecanică timp  
33 de 12 h. După această operație, amestecul format din fracție oxidică, hidroxid de sodiu și apă  
sărată a fost menținut la incubare timp de 4 zile la temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . După etapa de  
35 incubare, partea solidă a fost separată de partea lichidă prin filtrare și apoi centrifugare timp  
de 10 min, cu o viteză de centrifugare de 4000 rpm, la temperatura camerei. Solidul rezultat  
37 a fost spălat cu apă distilată și supus din nou procesului de centrifugare, apoi uscat în cuptor  
timp de 10 h la  $80^\circ\text{C}$ . Procesul a fost repetat în aceleași condiții, cu excepția faptului că apa  
39 sărată a fost înlocuită cu apă distilată. Fig. 5 prezintă difractograma realizată pentru zeolitul  
X, care s-a obținut la  $40^\circ\text{C}$ , cu apă sărată și apă distilată.

41 Materialul zeolitic sintetizat a fost caracterizat în ceea ce privește următoarele  
proprietăți: volumul total de micro- și mezopori, aria suprafeței BET și capacitatea de schimb  
43 cationic (CEC). Volumul total de micro- și mezopori a fost de  $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ , aria suprafeței BET  
de  $335 \text{ m}^2/\text{g}$  și capacitatea de schimb cationic (CEC) de  $240 \text{ meq}/100 \text{ g}$ .

# RO 131956 B1

## Exemplul 4

În concordanță cu prezentul exemplu, proba de cenușă este separată în cele trei fracții. Fracția oxidică este amestecată cu hidroxid de sodiu (NaOH) în raportul 1:1,2, amestecul obținut este mărunțit la o dimensiune a particulelor  $\leq 50 \mu\text{m}$ , utilizând pentru această operație o moară cu bile. După mărunțire, materialul este introdus într-un creuzet de ceramică și topit la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , timp de 2 h. În continuare amestecul este răcit și sfărâmat inițial manual, și apoi măcinat utilizând moara cu bile, pentru a aduce din nou materialul la o pudră fină. Apoi din această pudră s-au cântărit 100 g, care s-au dispersat în 488 ml apă sărată (3%), și amestecul rezultat s-a menținut la temperatura camerei sub agitare mecanică, timp de 12 h. După această operație, amestecul format din fracție oxidică, hidroxid de sodiu și apă sărată a fost menținut la incubare timp de 4 zile la temperatura de  $45^\circ\text{C}$ . După etapa de incubare, partea solidă a fost separată de partea lichidă prin filtrare și apoi centrifugare timp de 10 min, cu o viteză de centrifugare de 4000 rpm, la temperatura camerei. Solidul rezultat a fost spălat cu apă distilată și supus din nou procesului de centrifugare, apoi uscat în cuptor timp de 10 h, la  $80^\circ\text{C}$ . Procesul a fost repetat în aceleași condiții, cu excepția faptului că apa sărată a fost înlocuită cu apă distilată. Fig. 6 prezintă difractograma realizată pentru zeolitul X, care s-a obținut la  $45^\circ\text{C}$ , cu apă sărată și apă distilată.

Materialul zeolitic sintetizat a fost caracterizat în ceea ce privește următoarele proprietăți: volumul total de micro- și mezopori, aria suprafeței BET și capacitatea de schimb cationic (CEC). Volumul total de micro- și mezopori a fost de  $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$ , aria suprafeței BET de  $332 \text{ m}^2/\text{g}$  și capacitatea de schimb cationic (CEC) de  $238 \text{ meq}/100 \text{ g}$ .

# RO 131956 B1

## Revendicări

1

3

1. Zeolit tip X, derivat din fracția oxidică separată din cenușă, **caracterizat prin aceea că** are un volum total de micro- și mezopori cuprins în intervalul 0,28...0,35 cm<sup>3</sup>/g, aria suprafeței BET este cuprinsă în intervalul 260...335 m<sup>2</sup>/g, și are o capacitate de schimb cationic cuprinsă în intervalul 200...240 meq/100 g.

7

2. Procedeu hidrotermal de fuziune, pentru sinteza zeolitului de tip X din fracția oxidică separată din cenușă, **caracterizat prin aceea că** se separă fracția oxidică din cenușă, se amestecă apoi cu hidroxid de sodiu sau potasiu într-un raport 1:1,2...1,4, amestecul obținut se macină pentru reducerea dimensiunii particulelor ≤50 μm, amestecul mărunțit fiind tratat termic în atmosferă de azot timp de 1...2 h, la 500°C, apoi se răcește, se macină, se dispersează în apă sărată cu o concentrație ≥3%, amestecul rezultat se menține la temperatura camerei sub agitare mecanică timp de 12 h, urmată de incubarea amestecului timp de 4 zile la o temperatură cuprinsă în intervalul 25...45°C; partea solidă este separată de partea lichidă prin filtrare și centrifugare, iar solidul rezultat este spălat și uscat la 80°C, timp de 10 h.

9

11

13

15



(51) Int.Cl.  
*B01J 20/10* (2006.01);  
*B01J 20/30* (2006.01);  
*C01B 39/14* (2006.01)

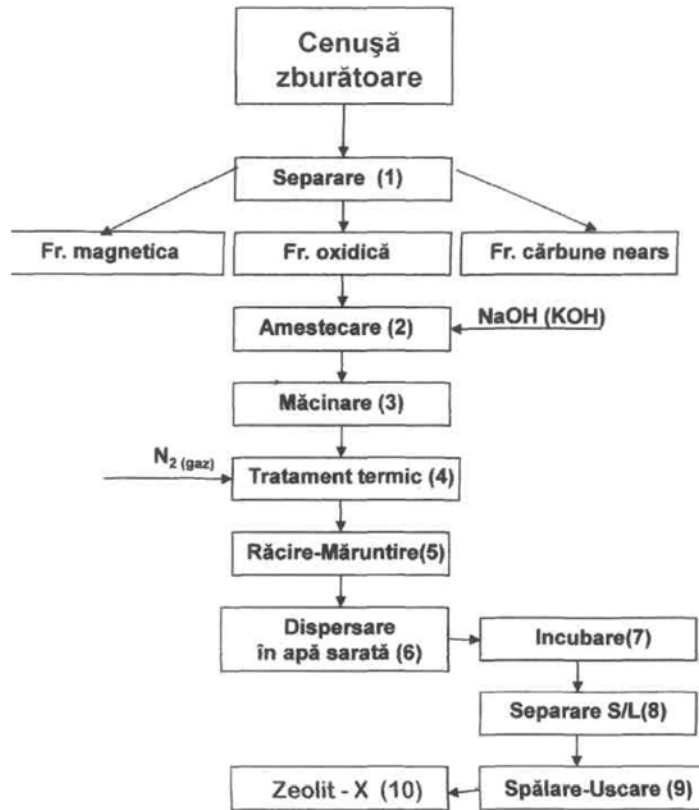


Fig. 1

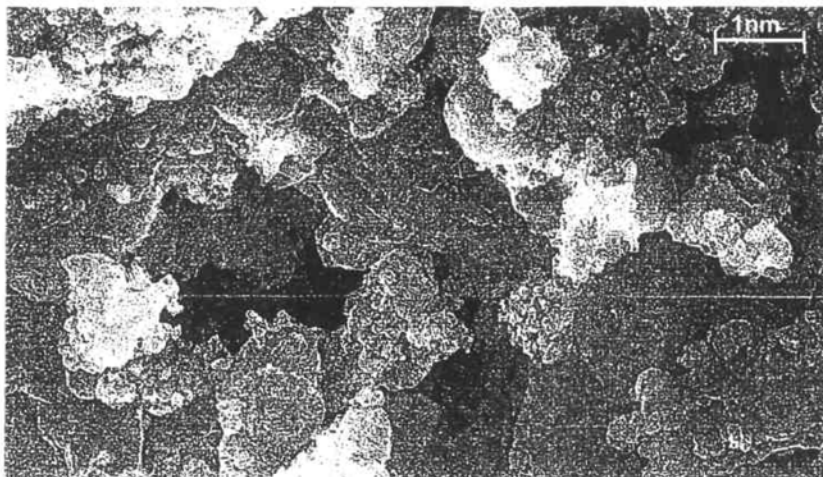


Fig. 2

(51) Int.Cl.  
B01J 20/10 (2006.01);  
B01J 20/30 (2006.01);  
C01B 39/14 (2006.01)

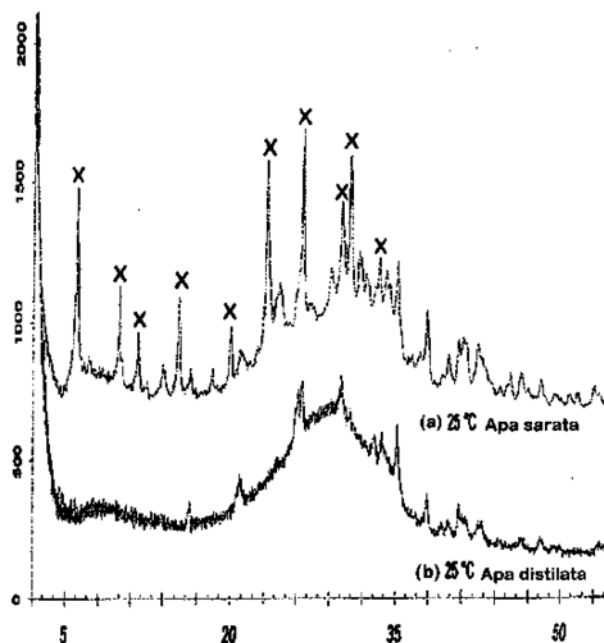


Fig. 3

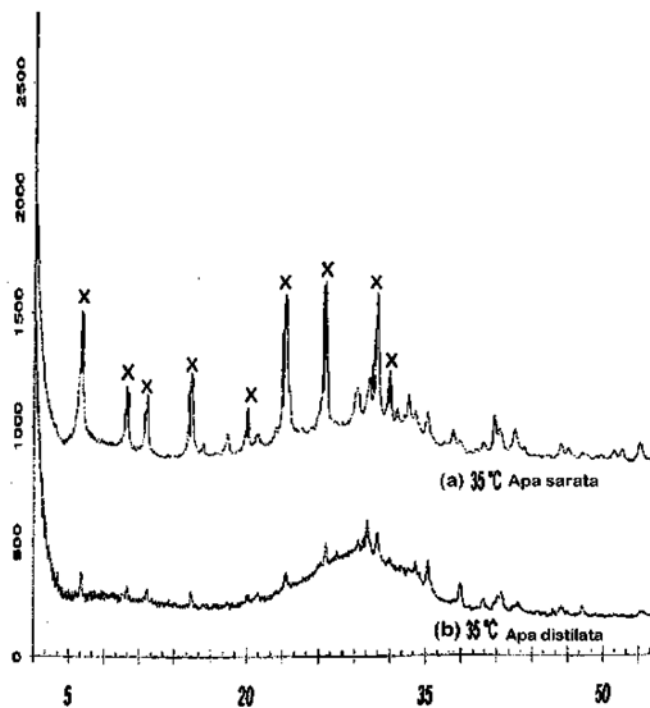


Fig. 4

(51) Int.Cl.  
B01J 20/10 (2006.01);  
B01J 20/30 (2006.01);  
C01B 39/14 (2006.01)

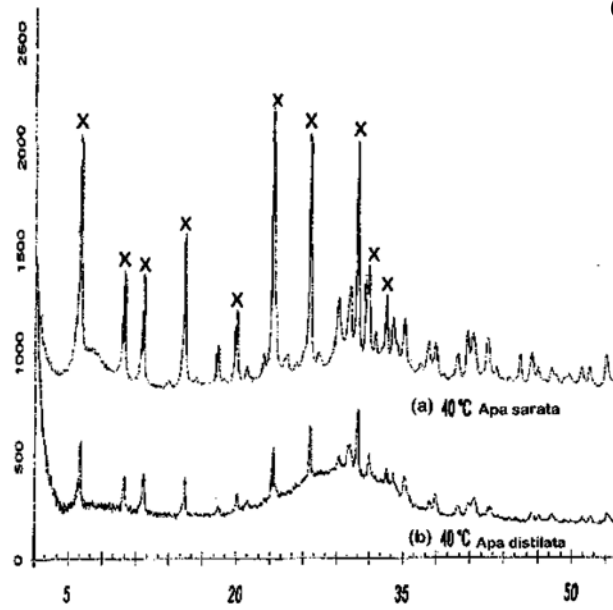


Fig. 5

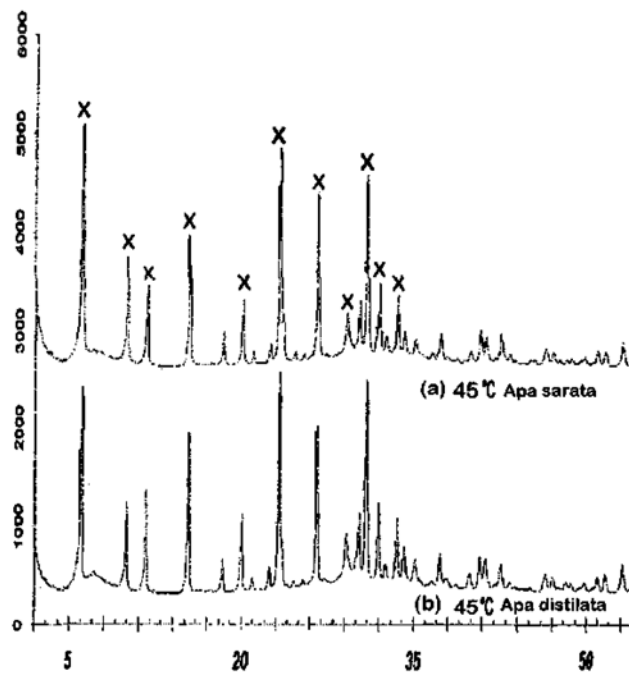


Fig. 6

