



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00818

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

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

(71) Solicitant:
• 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 41/1, 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

(54) ZEOLIT - X - DERIVAT DIN CENUȘĂ ZBURĂTOARE, ȘI
PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un zeolit derivat din cenușă zburătoare și la un procedeu de obținere a acestuia. Zeolitul conform invenției are un volum total de micro și mezopori de 0,28...0,35 cmc/g, aria suprafeței BET de 260...335 mp/g, și o capacitate de schimb cationic de 200...249 mEq/100 g. Procedeu conform invenției constă în separarea fracției oxidice din cenușa zburătoare, amestecarea cu NaOH, rezultând un amestec care este mărunțit și tratat termic la temperatura de

aproximativ 500°C, după care amestecul este răcit și transformat în pulbere fină, care este în continuare dispersată în apă sărată, sub agitare, la temperatura de 25...45°C timp de 4 zile, se separă faza solidă -zeolit- care este spălat și uscat la temperatura de 80°C.

Revendicări: 4
Figuri: 6



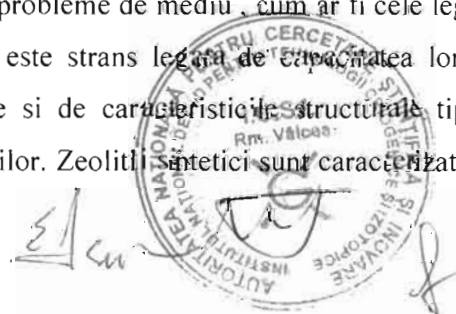
OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARCI Cerere de brevet de invenție Nr. <u>a 2016 00818</u> Data depozit <u>14.11.2016</u>

Zeolit –X derivat din cenușă zburătoare și procedeu de obținere

Descriere

Se cunoaste faptul ca în întreaga lume, milioane de tone de cenușă rezulta de la centralele de producere energie bazate pe utilizarea ca si combustibil a carbunelui si biomasei . Din cantitatea totala de cenusa rezultata, în jur de 60% este eliminata prin diferite metode [1]. In plus, cantitatea de cenușă cu fracție mare în carbon nears a crescut mult în ultimii ani si ca urmare a punerii în aplicare a regulamentelor din ce în ce mai restrictive privind emisiile de NOx [1-4]. Această situație a restricționat utilizarea principala a cenusii în industria cimentului sau ca material de umplutura in asfalt[1], ceea ce impune gasirea de solutii noi pentru utilizare. Deasemenea, utilizarea cenusii rezultate de la consumul de cărbune este o cerință importantă în managementul deșeurilor de acest tip si in folosirea eficienta si durabilă a carbunelui fosil [1]. În prezent, cea mai mare cantitate de cenușă rezultata este depozitata in gropi de gunoi, ceea ce presupune îndiguirea de suprafețe, activitati legate de manipulare, transport și eliminare a problemelor de toxicitate care pot sa apara si au impact negativ asupra mediului, facand ca aceasta procedura sa devina neeconomic si nesustenabil. Din alt punct de vedere, cenusa constituie o resursă minerală deosebit de valoroasă, abundenta și economica, ce poate înlocui cu succes materii prime costisitoare, in cazul în care pot fi găsite noi solutii pentru utilizarea cu beneficii economice si de mediu. Pentru producatorii de cenușă solutii noi de utilizare ii ajuta sa devina capabili de a reduce costurile de eliminare a deșeurilor, care constituie, o parte importanta din costul total anual de funcționare a instalațiilor de control al poluării aerului la centralele de producere energie. Alternativele pentru reutilizarea cenușii sunt legate în general de aplicatii pentru obtinerea de materiale de constructii (ciment), ca material de adaos la prepararea de asfalt, sau ca material de umplere a puturilor minelor trecute in conservare sau inchidere, dar acestea sunt realizate cu o eficienta destul de limitata [1,2].

Prezenta inventie extinde aplicatiile si se refera la un proces pentru sinteza zeolitilor din cenusa zburatoare. In particular, se refera la un proces nou pentru sinteza zeolitilor de tip X care se caracterizeaza prin pori in domeniul micro si mezoporilor. Zeolitii sunt aluminosilicati hidratati , caracterizati de o structura deschisa tridimensionala, care ii face foarte utili in aplicatii practice variate si sunt angajati in particular sa rezolve probleme de mediu , cum ar fi cele legate de imobilizarea elementelor toxice. Aceasta utilizare este strans legata de capacitatea lor de schimb cationic (CEC), de o arie de suprafata mare si de caracteristicile structurale tipice (porozitate)care permit absorbtia si incapsularea poluantilor. Zeolitii sintetici sunt caracterizati de



procesului hidrotermic fara un pretratament termic. Datele prezente in literatura de fapt arata o evidenta a formarii zeolitilor atunci cand se utilizeaza si o etapa de pretratament termic. In acest proces deasemenea utilizarea de apa distilata sau apa de robinet creste costul procesului. Este de aceea necesar ca pentru un proces de productie a zeolitului X sa se rezolve problemele legate de randament scazut in sinteza si a costurilor ridicate de productie. *Aceste probleme tehnice pot fi rezolvate de prezenta inventie, inventie care prezinta un proces de sinteza ce utilizeaza apa sarata din salina sau mare in locul apei distilate si acest lucru permite o temperatura de incubare mai scazuta, deoarece mediul alcalin si concentratia crescuta de ioni alcalini favorizeaza procesul de incubare la temperatura mai scazuta si conduce la cresterea randamentului de sinteza. Deasemenea este demonstrat ca are loc o crestere semnificativa in productia de zeolit daca se utilizeaza in proces numai fractia oxidica din cenusa zburatoare si nu cenusa ca atare, eliminand astfel inconvenientul de variatie in compozitie si caracteristici initiale ale cenusii (conform brevetelor citate), care poate sa contina o fractie mai mare sau mai mica de carbune nears, precum si o fractie magnetica deasemenea variabila. Deasemenea procesul hidrotermal este precedat de o etapa de pretratament termic la temperatura ridicata ($\geq 500^{\circ}\text{C}$), care are rolul de a imbunatati eficienta procesului de sinteza, iar utilizarea ca mediu de incubare in loc de apa distilata sau de robinet, a apei sarate ($\geq 3\%$), care se gaseste in mod natural in saline sau in mare si al carui cost este redus, scade costurile de productie si consumul de energie, permitand o temperatura de incubare mai joasa, in intervalul $25-45^{\circ}\text{C}$. Noutatea brevetului se refera in primul rand la utilizarea numai a fractiei oxidice separata din cenusa, si nu a cenusii ca atare, inlocuirea apei distilate sau de robinet din proces cu apa sarata de concentratie $\geq 3\%$, scaderea temperaturii etapei de incubare datorata mediului de incubare folosit, cresterea randamentului de productie a zeolitului.*

Procesul consta in urmatoarele etape:

- (1). Separarea fractiei oxidice din cenusa zburatoare;
- (2). Amestecarea fractiei oxidice cu hidroxid de sodiu sau potasiu intr-un raport 1: 1.2-1.4;
- (3). Macinarea amestecului obtinut;
- (4). Tratarea termica a amestecului maruntit in atmosfera inerta de azot pentru 1-2 ore la temperatura ridicata ($\geq 500^{\circ}\text{C}$);
- (5). Racirea amestecului tratat termic si transformarea in pulbere fina prin macinare;
- (6). Dispersarea materialului sub forma de pulbere obtinut in etapa (5) in apa sarata ($\geq 3\%$);
- (7). Agitarea mecanica a amestecului obtinut in etapa (6) timp de 12 ore si incubarea la temperatura cuprinsa in intervalul $25-45^{\circ}\text{C}$, timp de 4 zile;
- (8). Separarea fazei solide de faza lichida prin filtrare si centrifugare;
- (9). Spalarea fazei solide rezultate, centrifugarea si uscarea.



o capacitate de schimb cationic si de o capacitate de absorbtie similara cu cele ale zeolitilor naturali , iar in multe cazuri chiar mai mare decat ale acestora.

Cenusa zburatoare este un produs secundar rezultat la centralele de productie energie si este compusa din material mineral refractar rezultat din combustia incompleta combustibilului si contine componente reziduale din compozitia carburului initial. In particular , cenusa zburatoare este caracterizata de trei tipuri de constituinti: minerale (in principal quart, mulit, hematita si magnetita), particule de carbune nears, si predominant o faza amorfa de aluminosilicati. In virtutea structurii sale atomice dezordonate, a naturii sale poroase si a abundenței sale , silicea reprezinta constituintul principal implicat in reactia chimica asociata cu utilizarea cenusii zburatoare in sinteza zeolitilor. In ultimi ani , pornind de la cenusa zburatoare ca materie prima, au fost propuse numeroase metode de sinteza a zeolitilor , in general bazate pe activare hidrotermica. Diferentele se refera la tipul de solutie alcaline, concentratia agentilor alcalini, rata dintre solutia alcalina si masa de cenusa zburatoare utilizata, temperatura utilizata, timpul de reactie, presiunea si tipul de incubatie.

Diferite tipuri de zeoliti pot fi sintetizati , desi zeoliti de tip X , sau faujiti , sunt in particular interesanti in ceea ce priveste caracteristicile si posibilele utilizari , deoarece prezinta capacitate de schimb cationic ridicat datorita structurii sale caracterizata de pori de dimensiuni mai mari. De exemplu, US. Pat. Nr. 6 027 708/ 22 feb .2000 relateaza despre sinteza de zeolit –Y utilizand cenusa zburatoare.US. Pat. Nr. 5 965 105/ 12 oct. 1999 relateaza despre un proces de sinteza a unui zeolit –A utilizand deasemenea cenusa zburatoare.US. Pat. Nr. 8 404 609 B2 /26 martie 2013 relateaza despre functionalizarea particulelor de cenusa zburatoare pentru utilizarea la separarea uleiului de apa .

In general pentru sinteza zeolitilor de tip X sunt utilizate doua procese :un proces hidrotermic si un proces hidrotermic impreuna cu un pretratament termic la temperatura ridicata (≥ 500) °C . Diferite referinte bibliografice [1-5] prezinta conversia cenusii zburatoare in zeoliti prin proces hidrotermal ,pentru diferite aplicatii. De fapt , autorii acestor referinte, afirma ca sinteza de zeoliti a avut loc dar nu a fost posibila o reproducere pastrand conditiile initiale,dat fiind faptul ca procesul depinde foarte mult de proprietatile initiale ale cenusii zburatoare. Mai mult , procesul hidrotermal are loc cu o eficienta scazuta in formarea de zeolit X, numai o parte din particulele de cenusa zburatoare sunt convertite in zeolit. Utilizarea de apa distilata sau apa de robinet pentru a prepara solutia este costisitoare pentru procesul industrial pentru sinteza zeolitilor artificiali. Studii in domeniu [1-5] descriu formarea de zeoliti , utilizand cenusa zburatoare si apa distilata prin proces hidrotermal , dar cu un pretratament la temperatura ridicata (> 500 °C) si apoi etapa de incubare la temperatura > 60 °C. Acest proces prezinta un grad mai mare de conversie a cenusii zburatoare in zeolit comparativ cu utilizarea numai a



(10) Produs final-Zeolit X

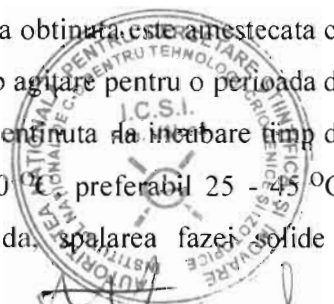
Avantajele procesului in acord cu aceasta inventie se refera la :

- Reducerea cantitatii de cenusa zburatoare care se depoziteaza in gropi de gunoi
- Reducerea gradului de poluare a mediului
- Cresterea randamentului de productie a zeolitului de tip X
- Eliminarea costurilor la scara larga de utilizare a apei distilate sau apei de robinet
- Eliminarea sau reducerea majora a costurilor legate de realizarea temperaturii de incubatie, deoarece prin utilizarea apei sarate , zeolitul X se formeaza la temperatura mai scazuta;

Toate aceste avantaje si altele sunt prezentate mai jos cu referire la figurile 1-6. Procesul de sinteza a zeolitului X, pornind de la cenusa zburatoare ca materie prima, in acord cu aceasta inventie se bazeaza pe un proces hidrotermic cu un pretratament termic de fuziune si cuprinde etapele prezentate mai sus si reprezentate schematic in Figura 1. Compozitia chimica a fractiei oxidice separata din cenusa zburatoare si testata pentru producerea de zeolit X a fost determinata utilizand metoda standard ASTM C618-08. Componentii predominanti determinati sunt SiO₂ 52.42%; Al₂O₃ 37.22%; Fe₂O₃ 0.14%; MgO 1.28%; CaO 1.17%; Na₂O 0.52%; K₂O 2.84%; TiO₂ 1.36%; P₂O₅ 0.45%; LOI 2.58%. Raportul SiO₂ / Al₂O₃ este de 1.40, iar suma oxizilor principali, determinati in fractia oxidica, arata ca cenusa din care s-a separat este o cenusa din clasa F(alumino-silicatii fiind predominanti).

Conform inventiei, apa sarata este utilizata in etapa (6) pentru dispersarea amestecului rezultat din etapa de fuziune (4) racit si maruntit in etapa (5) si incubat in intervalul de temperatura 25-45°C. Etapele (3) si (5) de maruntire se realizeaza prin macinare timp de 15 min., utilizand o moara cu bile la 600 rpm si au rolul de a reduce dimensiunea particulelor, a creste suprafata specifica si a produce material format din particule fine (≤50µm) care sa poata fi pulverizat in apa . Pulverizarea este realizata cu ajutorul unui pulverizator mecanic.

Procesul , conform inventiei , presupune formarea unui amestec solid din fractia oxidica separata din cenusa zburatoare si NaOH (KOH) intr-un raport bine stabilit, care este maruntit prin macinare, utilizand pentru aceasta operatie o moara. Materialul fin maruntit este apoi topit intr-un creuzet in cuptor la o temperatura de cel putin 500 °C (temperatura deasupra temperaturii de topire a NaOH sau KOH de 322 °C respectiv 360 °C) pentru o perioada de 2 ore, dupa care masa topita este racita. Masa solida rezultata este maruntita si pudra obtinuta este amestecata cu apa sarata (≥3 %) pentru a forma o emulsie care este mentinuta sub agitare pentru o perioada de 10-16 ore , preferabil 12 ore, . Dupa etapa de agitare solutia este mentinuta la incubare timp de 2-5 zile, preferabil 4 zile, la o temperatura cuprinsa intre 25 -50 °C preferabil 25 -45 °C. Procesul se finalizeaza cu separarea fazei solide de cea lichida, spalarea fazei solide ,



8

centrifugare si uscare timp de 8-12 ore la o temperatura de 75-80 °C. Prin experimentele realizate s-a descoperit ca prin inlocuirea apei distilate cu apa sarata ($\geq 3\%$) zeolitul de tip X s-a format in conditiile mentionate si deja chiar de la temperatura 25°C randamentul este semnificativ , iar la 35°C , randamentul rezultat este de ridicat (aproximativ 86.5%), in timp ce prin utilizarea apei distilate si o temperatura de 25°C si 35°C , randamentul in zeolit este nesemnificativ, asa cum rezulta si din difractogramele efectuate (Figurile 3, 4). La temperatura de 40°C, randamentul in cazul utilizarii apei sarate este crescut (aproximativ 90 %) in timp ce in cazul utilizarii apei distilate si mentinand aceeasi temperatura de incubatie de 40°C, randamentul este mult mai mic (aproximativ 30%), asa cum reiese si din Figura 5. La temperatura de 45°C, randamentele obtinute in cazul utilizarii apei distilate si apei sarate sunt destul de apropiate (aproximativ 90 %), Figura 6. Conform acestor date , temperatura optima pentru obtinerea de zeolit X este cuprinsa in intervalul 35°C-45°C , in cazul utilizarii apei sarate in locul celei distilate. In plus, alaturi de obtinerea unui efect surprinzator de formare a zeolitului X sub temperatura de 40°C-45°C, utilizarea apei sarate permite o temperatura de incubatie in domeniul 35°C -40°C, cu un randament mult mai mare decat in cazul utilizarii apei distilate. Rezulta de aici costuri scazute pentru sinteza, prin inlaturarea consumului de apa distilata si scadere a temperaturii de incubatie. Se prezinta in continuare cateva exemple de aplicare a procesului de formare a zeolitelor sintetici tip X, pornind de la cenusa zburatoare, angajand fractia oxidica din componenta acesteia, apa sarata ($\geq 3\%$) si temperaturi de incubare in intervalul 25°C - 45°C .

Exemplul 1.

In concordanta cu prezentul exemplu , proba de cenusa zburatoare este separata in cele trei fractii. Fractia oxidica este amestecata cu hidroxid de sodiu (NaOH) in raportul 1:1.2 , amestecul obtinut este maruntit la o dimensiune a particulelor $\leq 50 \mu\text{m}$, utilizand pentru aceasta operatie o moara cu bile. Dupa maruntire, materialul este introdus intr-un creuzet de ceramica si topit la temperatura de 500 °C, timp de 2 ore. In continuare amestecul este racit si sfaramat initial manual si apoi macinat utilizand moara cu bile pentru a aduce din nou materialul la o pudra fina. Apoi din aceasta pudra s-au cantarit 100 grame care s-au dispersat in 488 ml apa sarata (3%) si amestecul rezultat s-a mentinut la temperatura camerei sub agitare mecanica timp de 12 ore. Dupa aceasta operatie , amestecul format din fractie oxidica, hidroxid de sodiu si apa sarata a fost mentinut la incubatie timp de 4 zile la temperatura de 25°C . Dupa etapa de incubatie partea solida a fost separata de partea lichida prin filtrare si apoi centrifugare timp de 10 minute cu o viteza de centrifugare de 4000 rpm, la temperatura camerei. Solidul rezultat a fost spalat cu apa distilata si supus din nou procesului de centrifugare, apoi uscat in cuptor timp de 10 ore la 80°C.



Procesul a fost repetat in aceleasi conditii, cu exceptia ca apa sarata a fost inlocuita cu apa distilata. Figura 3 prezinta difractograma obtinuta pentru zeolitul X care s-a obtinut la 25^oC, cu apa sarata si apa distilata.

Materialul zeolitic sintetizat a fost caracterizat in ceea ce priveste urmatoarele caracteristici: volumul total de micro si mezopori , aria suprafetei BET si capacitate de schimb cationic (CEC). Volumul total de micro si mezopori a fost de 0.28 cm³/g, aria suprafetei BET de 260 m²/g si o capacitate de schimb cationic (CEC) de 200 meq/100g.

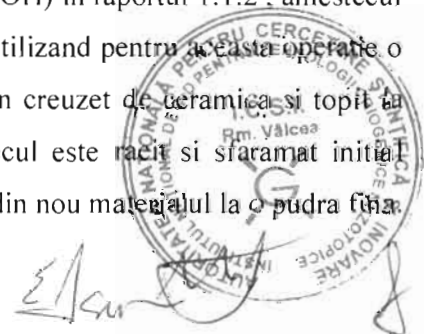
Exemplul 2.

In concordanta cu prezentul exemplu , proba de cenusa zburatoare este separata in cele trei fractii. Fractia oxidica este amestecata cu hidroxid de sodiu (NaOH) in raportul 1:1.2 , amestecul obtinut este maruntit la o dimensiune a particulelor ≤ 50 μm , utilizand pentru aceasta operatie o moara cu bile. Dupa maruntire, materialul este introdus intr-un creuzet de ceramica si topit la temperatura de 500 °C, timp de 2 ore. In continuare amestecul este racit si sfaramat initial manual si apoi macinat ,utilizand moara cu bile pentru a aduce din nou materialul la o pudra fina. Apoi din aceasta pudra s-au cantarit 100 grame care s-au dispersat in 488 ml apa sarata (3 %) si amestecul rezultat s-a mentinut la temperatura camerei sub agitare mecanica timp de 12 ore. Dupa aceasta operatie , amestecul format din fractie oxidica, hidroxid de sodiu si apa sarata a fost mentinut la incubatie timp de 4 zile la temperatura de 35^oC . Dupa etapa de incubatie partea solida a fost separata de partea lichida prin filtrare si apoi centrifugare timp de 10 minute cu o viteza de centrifugare de 4000 rpm, la temperatura camerei. Solidul rezultat a fost spalat cu apa distilata si supus din nou procesului de centrifugare, apoi uscat in cuptor timp de 10 ore la 80^oC. Procesul a fost repetat in aceleasi conditii, cu exceptia ca apa sarata a fost inlocuita cu apa distilata. Figura 4 prezinta difractograma obtinuta pentru zeolitul X care s-a obtinut la 35^oC, cu apa sarata si apa distilata.

Materialul zeolitic sintetizat a fost caracterizat in ceea ce priveste urmatoarele caracteristici: volumul total de micro si mezopori , aria suprafetei BET si capacitate de schimb cationic (CEC). Volumul total de micro si mezopori a fost de 0.34 cm³/g, aria suprafetei BET de 330 m²/g si o capacitate de schimb cationic (CEC) de 230 meq/100g.

Exemplul 3.

In concordanta cu prezentul exemplu , proba de cenusa zburatoare este separata in cele trei fractii. Fractia oxidica este amestecata cu hidroxid de sodiu (NaOH) in raportul 1:1.2 , amestecul obtinut este maruntit la o dimensiune a particulelor ≤ 50 μm , utilizand pentru aceasta operatie o moara cu bile. Dupa maruntire, materialul este introdus intr-un creuzet de ceramica si topit la temperatura de 500 °C, timp de 2 ore. In continuare amestecul este racit si sfaramat initial manual si apoi macinat utilizand moara cu bile pentru a aduce din nou materialul la o pudra fina.



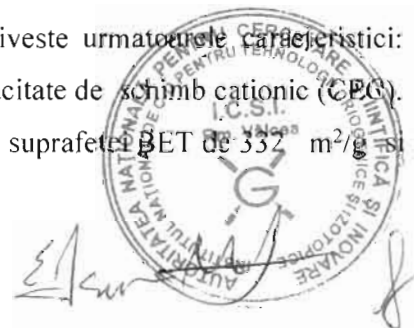
Apoi din aceasta pudra s-au cantarit 100 grame care s-au dispersat in 488 ml apa sarata (3 %) si amestecul rezultat s-a mentinut la temperatura camerei sub agitare mecanica timp de 12 ore. Dupa aceasta operatie , amestecul format din fractie oxidica, hidroxid de sodiu si apa sarata a fost mentinut la incubare timp de 4 zile la temperatura de 40°C . Dupa etapa de incubare partea solida a fost separata de partea lichida prin filtrare si apoi centrifugare timp de 10 minute cu o viteza de centrifugare de 4000 rpm, la temperatura camerei. Solidul rezultat a fost spalat cu apa distilata si supus din nou procesului de centrifugare, apoi uscat in cuptor timp de 10 ore la 80°C. Procesul a fost repetat in aceleasi conditii, cu exceptia ca apa sarata a fost inlocuita cu apa distilata. Figura 5 prezinta difractograma obtinuta pentru zeolitul X care s-a obtinut la 40°C, cu apa sarata si apa distilata.

Materialul zeolitic sintetizat a fost caracterizat in ceea ce priveste urmatoarele caracteristici: volumul total de micro si mezopori , aria suprafetei BET si capacitate de schimb cationic (CEC). Volumul total de micro si mezopori a fost de 0.35 cm³/g, aria suprafetei BET de 335 m²/g si o capacitate de schimb cationic (CEC) de 240 meq/100g.

Exemplul 4.

In concordanta cu prezentul exemplu , proba de cenusa zburatoare este separata in cele trei fractii. Fractia oxidica este amestecata cu hidroxid de sodiu (NaOH) in raportul 1:1.2 , amestecul obtinut este maruntit la o dimensiune a particulelor $\leq 50 \mu\text{m}$, utilizand pentru aceasta operatie o moara cu bile. Dupa maruntire, materialul este introdus intr-un creuzet de ceramica si topit la temperatura de 500 °C, timp de 2 ore. In continuare amestecul este racit si sfaramat initial manual si apoi macinat utilizand moara cu bile pentru a aduce din nou materialul la o pudra fina. Apoi din aceasta pudra s-au cantarit 100 grame care s-au dispersat in 488 ml apa sarata (3 %) si amestecul rezultat s-a mentinut la temperatura camerei sub agitare mecanica timp de 12 ore. Dupa aceasta operatie , amestecul format din fractie oxidica, hidroxid de sodiu si apa sarata a fost mentinut la incubare timp de 4 zile la temperatura de 45°C . Dupa etapa de incubare partea solida a fost separata de partea lichida prin filtrare si apoi centrifugare timp de 10 minute cu o viteza de centrifugare de 4000 rpm, la temperatura camerei. Solidul rezultat a fost spalat cu apa distilata si supus din nou procesului de centrifugare, apoi uscat in cuptor timp de 10 ore la 80°C. Procesul a fost repetat in aceleasi conditii, cu exceptia ca apa sarata a fost inlocuita cu apa distilata. Figura 6 prezinta difractograma obtinuta pentru zeolitul X care s-a obtinut la 45°C, cu apa sarata si apa distilata.

Materialul zeolitic sintetizat a fost caracterizat in ceea ce priveste urmatoarele caracteristici: volumul total de micro si mezopori , aria suprafetei BET si capacitate de schimb cationic (CEC). Volumul total de micro si mezopori a fost de 0.34 cm³/g, aria suprafetei BET de 332 m²/g si o capacitate de schimb cationic (CEC) de 238 meq/100g.



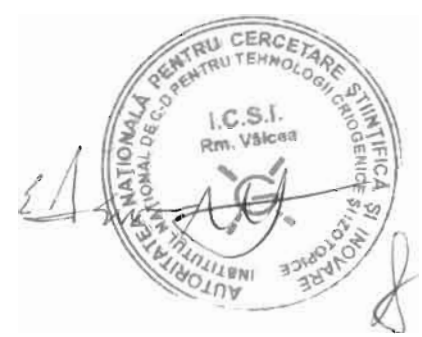
Revendicări

1. Zeolit derivat din fractia oxidica separata din cenusa zburatoare , tip X , caracterizat prin aceea ca are un volum total de micro si mezopori , cuprins in intervalul 0.28 la 0.35 cm³/g, aria suprafetei BET cuprinsa in intervalul 260 la 335 m²/g .

2. Zeolit X ,derivat din fractia oxidica continuta in cenusa zburatoare , conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca are o capacitate de schimb cationic (CEC) cuprinsa in intervalul 200 la 240 meq/100g.

3. Proces hidrotermal cu pretratament de fuziune pentru sinteza zeolitului de tip X din fractia oxidica separata din cenusa zburatoare cuprinzand etapele de: (1). Separarea fractiei oxidice din cenusa zburatoare;(2).Amestecarea fractiei oxidice cu hidroxid de sodiu sau potasiu in raportul 1:1.2-1.4 ; (3).Macinarea amestecului obtinut pentru reducerea dimeniunii particulelor (≤50µm) ; (4).Tratarea termica a amestecului maruntit in atmosfera inerta de azot pentru 1-2 ore la temperatura ridicata (500 °C); (5). Racirea amestecului tratat termic, maruntirea lui prin macinare si obtinerea unui material sub forma de pudra fina; (6). Dispersarea materialului maruntit obtinut in etapa (5) in apa sarata (≥3 %); (7).Agitarea mecanica a amestecului obtinut in etapa (6) timp de 12 ore si apoi incubarea amestecului timp de 4 zile la o temperatura cuprinsa in intervalul 25 -45 °C; (8). Separarea fazei solide de faza lichida prin filtrare si centrifugare; (9). Spalarea fazei solide rezultate, centrifugare si uscare la 80 °C ; (10) Stocare produs final (zeolit X).

4. Procedeu conform revendicarii 3, caracterizat prin aceea ca lichidul de dispersie utilizat pentru etapa de incubare este apa sarata cu o concentratie ≥3 %.



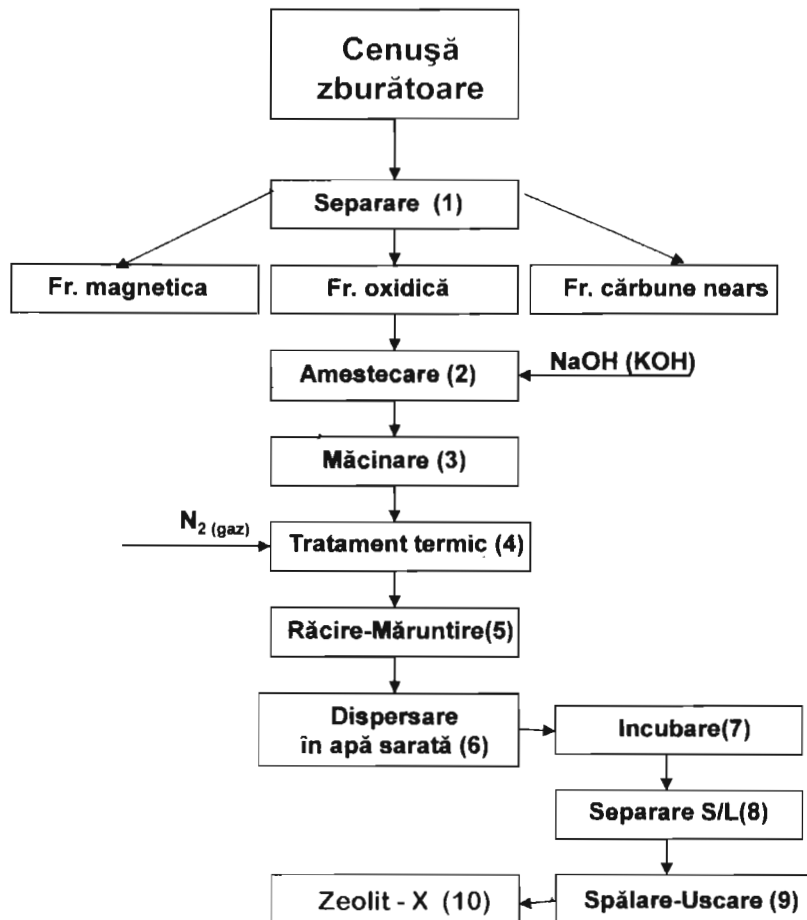


Figura 1. Etapele procesului de preparare a zeolitului X conform prezentei invenții

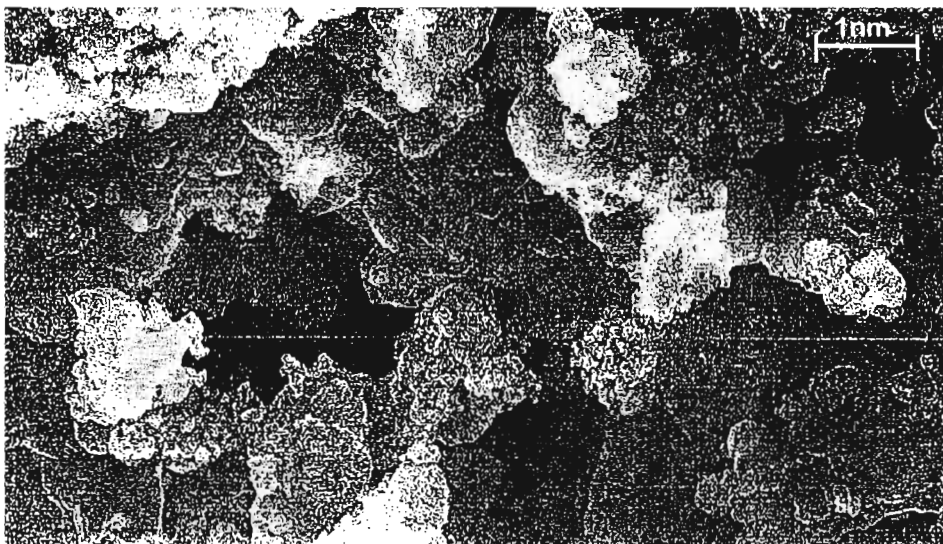


Figura 2. Imagine SEM a zeolitului X, sintetizat cu un proces conform prezentei invenții, în cazul utilizării de apă sărată 3% și o temperatură de incubare de 35°C



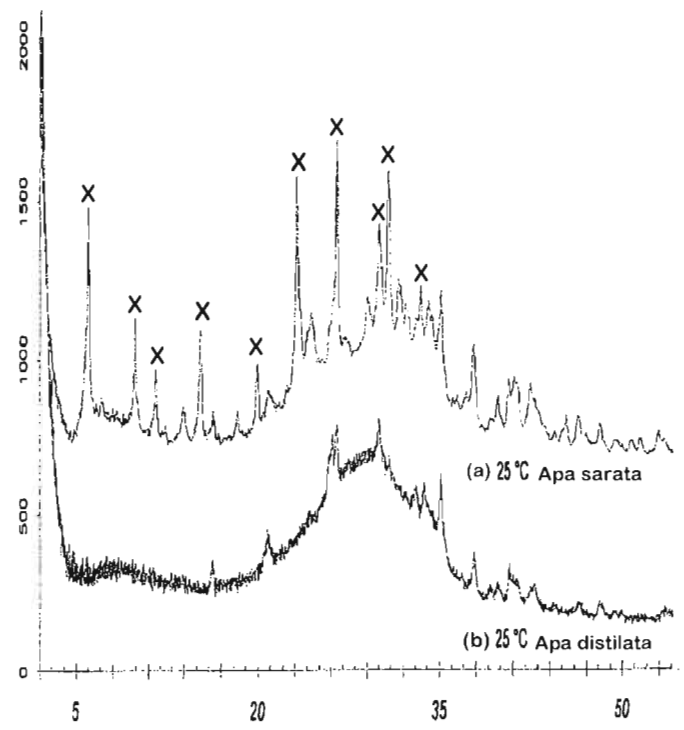


Figura 3. Difractograma zeolitului X obtinut cu un proces conform prezentei inventii , la temperatura de incubare de 25°C, cu utilizarea de apa sarata 3% (a) si apa distilata(b).

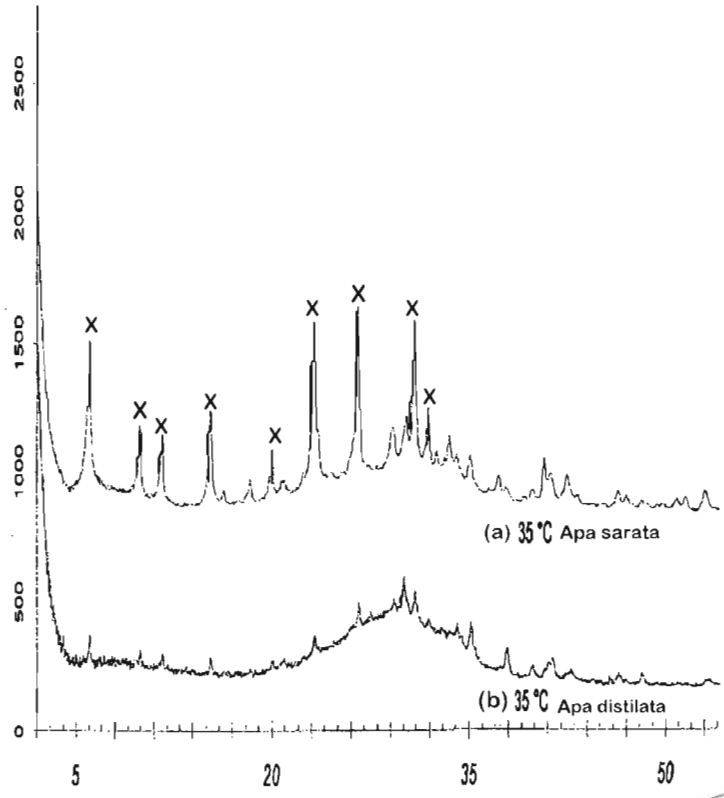


Figura 4. Difractograma zeolitului X obtinut cu un proces conform prezentei inventii , la temperatura de incubare de 35°C, cu utilizarea de apa sarata 3% (a) si apa distilata(b).



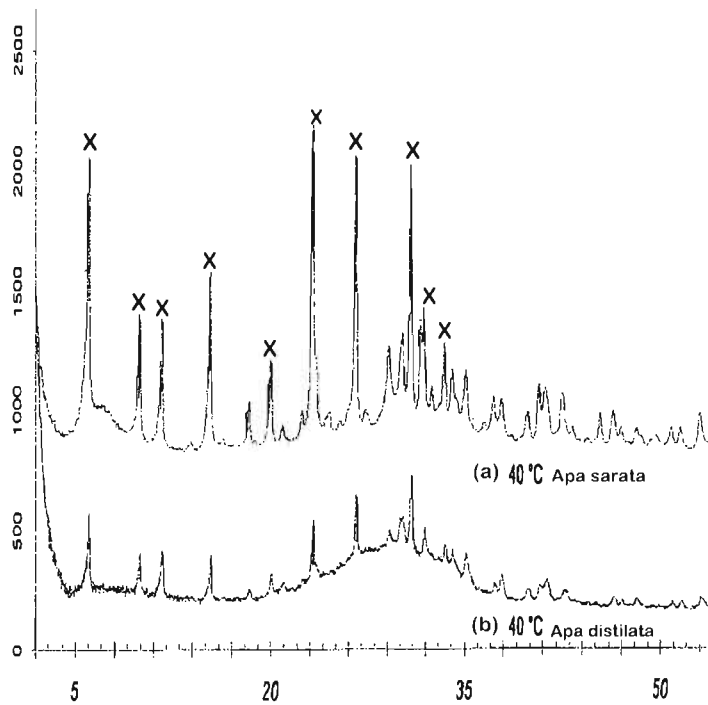


Figura 5. Difractograma zeolitului X obtinut cu un proces conform prezentei inventiei , la o temperatura de incubare de 40°C , cu utilizarea de apa sarata 3% (a) apa distilata (b).

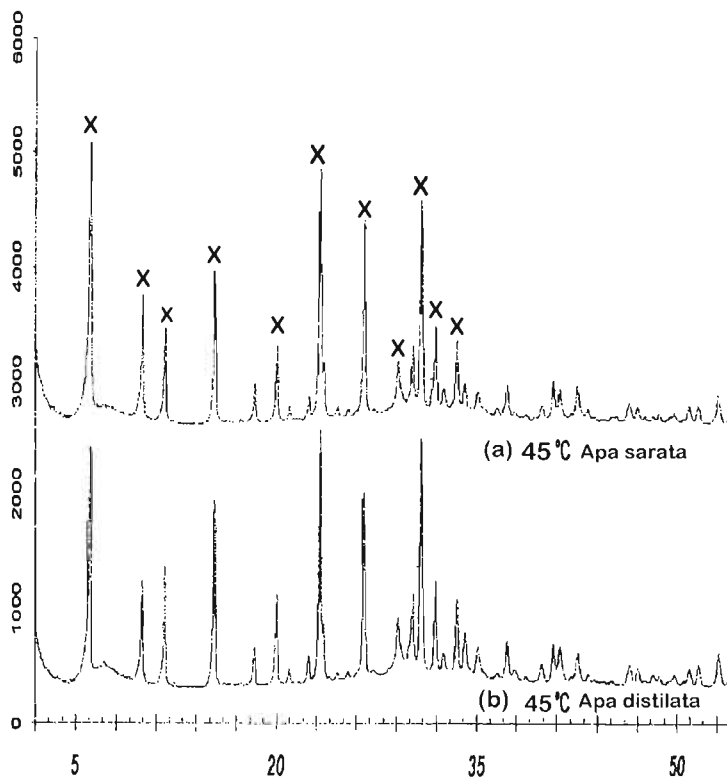


Figura 6. Difractograma zeolitului X obtinut cu un proces conform prezentei inventiei , la o temperatura de incubare de 45°C , cu utilizarea de apa sarata 3% (a) si apa distilata (b).

