



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00899**

(22) Data de depozit: **26/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2016** BOPI nr. **7/2016**

(41) Data publicării cererii:

30/06/2015

BOPI nr. **6/2015**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,
RO;**
• **ANDISOR TERMO S.R.L.,
STR.CIOCĂRLIEI NR.12, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

• **MARA ELEONORA LUMINIȚA, STR.HUȘI
NR.4, BL. B35, SC.3, ET.1, AP.39,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GHEORGHÎȚĂ MARIA, STR. BORȘA,
NR.48, BL.4D, SC.4, AP.50, ET.2,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PREDICA VASILE, CALEA PLEVNEI
NR.15, SC.A, ET.6, AP.71, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ILIE DAN DUMITRU, STR. DIANEI NR. 14,
ET. 1, AP. 2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **ENACHE LENUȚA, ȘOS. VERGULUI
NR. 65, BL. 17, SC. H, ET. 5, AP. 301,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

US 2010187731 (A1); US 5133918;

US 2004234428 (A1); CN 102978745

(54)

**PROCEDU DE OBTINERE A FIBRELOR DE Al_2O_3 DIN
DEȘEURI DE ALUMINIU METAL ȘI INSTALAȚIE DE
REALIZARE A PROCEDURELUI**



Invenția se referă la un procedeu de obținere a fibrelor de Al_2O_3 pornind de la deșeuri de aluminiu metal, și la o instalație de aplicare, cu obținerea de fibre ceramice de alumină, orientate, înfășurate prin bobinare pe un colector special, prevăzut cu spițe din oțel inoxidabil, și care sunt destinate pentru fabricarea de medii filtrante ceramice, materiale compozite cu proprietăți termoizolante, sau ca armături pentru compozite cu baza metale și aliaje de metale neferoase.

Fibrele anorganice artificiale, cu conținut ridicat de Al_2O_3 pe bază de silicat de aluminiu sub formă de mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), sunt mai refractare decât fibrele minerale naturale, se obțin prin topirea materiei prime la temperaturi înalte, urmată de tragere sau suflare, ceea ce implică astfel costuri de obținere ridicate. Fibrele oxidice refractare nu se pot obține prin această metodă din cauza valorii prea scăzute a tensiunii superficiale a produsului topit. Ele se pot obține numai prin procedee complexe, care sunt controlate, de evaporare și condensare, cu obținere de fibre scurte.

În general, procedeele de obținere a fibrelor de Al_2O_3 cuprind diferite metode de obținere a filamentelor, dintre care cele mai importante și aplicate industrial constau în filarea umedă din soluții de polimeri, și filare prin tragere în aer cald a unor amestecuri vâscoase sau gelificate. Filarea umedă din soluții de polimeri utilizează o soluție concentrată vâscoasă, care este mai întâi gelificată și apoi este supusă deshidratării prin tragerea filamentelor în mediu lichid de alcool izopropilic 100%, când se produce deshidratarea parțială a filamentelor crude, fibrele crude nu au rezistență mecanică și nu pot fi înfășurate pe trioul de tragere, ci numai depuse pe o bandă, nu se pot obține fibre crude independente, fibrele fiind lipite între ele, iar pentru formarea fibrelor se utilizează instalații prevăzute cu băi de coagulare de lungime mare, de circa 1,2 m, încălzite, cu temperaturi în baia de coagulare de 35...40°C, iar în final se pot obține doar fibre cu diametre mari, de zeci până la o sută de microni. Filarea uscată în curent de aer cald utilizează, de asemenea, o soluție vâscoasă de polimeri, care este trecută printr-o instalație complexă de filare, cu lungimi mari ale coloanei de tragere în curent de aer cald, cu viteză mare de suflare a aerului, și o construcție complexă a capului de filare, echipat cu o pompă cu cel puțin trei diafragme și mai mulți cilindri, pentru un control riguros a doi factori principali care controlează filarea: controlul fin al pulsației pompei de alimentare a soluției vâscoase de polimeri, iar al doilea este eliminarea variației curentului de curgere între duzele filierei de tragere, ca să existe o curgere constantă care uniformizează căderea de presiune în spatele filierei, pe parcursul procesului de filare, se obțin fibre scurte, cu lungimi între 10 și sute de mm.

Aceste metode, deși au avantajul unei productivități bune, de circa 6,5 până la 7 cm^3/min , în cazul filării umede din soluții de alcool izopropilic, și între 1...120 cm^3/h , în cazul filării uscate în curent de aer cald, prezintă o serie de dezavantaje legate de metodele laborioase de obținere a soluțiilor vâscoase de precursori, utilizate la filare, legate de dimensiunile constructive voluminoase și construcția complexă a instalațiilor de filare, utilizarea unor compuși volatili cu potențial cancerogenic, toxic, și al băilor de coagulare de alcool izopropilic 100%, rezistență mecanică scăzută a filamentelor crude, datorată deshidratării parțiale, prin coagulare sau uscare în coloana de aer cald, astfel că filamentele nu pot fi colectate prin bobinare.

Din brevetul **US 5133918** este cunoscut un procedeu de obținere a fibrelor de alumină policristaline, cuprinzând etapa de dizolvare a alcoxidului de aluminiu în alcool, adăugând acetilacetonă, printr-o hidrolizare cu apă, polimerizare, pentru a forma soluție coloidală de alumină polimer și filare, instalația de centrifugare cuprinzând cilindru, presă, un încălzitor, un rezervor.

De asemenea, din brevetul US 2004234428 (A1) se cunoaște o metodă de obținere a fibrelor pe bază de silico-alumină cu rezistență mecanică bună, pornind de la o soluție de filarea fibrelor, prin utilizarea de săruri anorganice solubile în apă, urmată de filare uscată în aer cald, urmată de calcinare la 1000...1300°C, cu obținerea de fibre pe bază de alumină-silice, cu rezistență mecanică a fibrelor.	1 3 5
Din brevetul CN 102978745 se cunoaște o metodă de preparare a fibrelor cu conținut de alumină pe bază de silicat de alumină sub formă de mullit, când o soluție de clorură de aluminiu polimerizat, care este sursa de aluminiu, și silice coloidală, ca sursă de siliciu, sunt amestecate, concentrate și maturate, pentru a obține un sol precursor, urmate de filarea mecanică, uscare și calcinare la 1200...1400°C, cu obținere de fibre pe bază de alumină-silice.	7 9 11
Din brevetul US 2915475 este cunoscut un procedeu de obținere a fibrelor oxidice pe bază de Al_2O_3 , defloculat cu acid (acetic, clorhidric sau azotic), aditivat cu polimeri organici din familia acrylamide (produs cu potențial cancerogenic, toxic și mutagenic), solubili în apă, când gelul coagulează imediat cu dispunerea paralelă a axelor fibrelor unele în raport cu altele, ceea ce permite ca, la diluarea unei soluții de poli(acrilamidă într-un gel apos de boehmit, să se formeze niște agregate cu aspect spongios, alcătuite din fibre scurte, mai mult sau mai puțin orientate, cu diametre de circa 10 μm, care se pot usca și prelucra sub formă de hârtie.	13 15 17 19
Din brevetul US 20040234428 A1 se cunoaște o metodă de fabricație, pentru obținerea fibrelor pe bază de alumină-silice cu rezistență mecanică excelentă, pornind de la o soluție de filare a fibrelor, prin utilizarea de săruri anorganice solubile în apă, urmată de filare uscată în curent de aer cald, și de tratare termică a fibrelor crude obținute într-un mediu care face dificilă reacția de oxidare a componentei carbonice din fibra precursoră, prin calcinare în atmosferă de azot la 1000...1300°C, cu obținerea de fibre pe bază de alumină-silice cu un conținut rezidual de carbon de circa 1%, care conferă rezistență mecanică fibrelor.	21 23 25
Problema tehnică se rezolvă prin obținerea fibrelor crude de Al_2O_3 direct, fără agent de coagulare sau medii de uscare suplimentare, eliminând etapa de filtrare a soluției de precursori anorganici, înlăturând utilizarea aditivilor organici cu potențial cancerigen toxic, utilizând alcool polivinilic, ca aditiv organic, cu bună stabilitate chimică și termică, nontoxic, permițând controlul riguros al debitelor și controlul diametrelor fibrelor obținute chiar din faza de preparare.	27 29 31
Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că este alcătuit dintr-o primă etapă de obținere directă a soluției limpede de precursori de aluminiu sau aluminiu-siliciu, în care deșeurile de aluminiu metal, mărunțite în prealabil, sunt solubilizate direct într-o soluție de acid clorhidric cu concentrația de 10...14%, când se obține o soluție limpede de precursori de aluminiu, fără particule solide micronice, în suspensie cu o concentrație în aluminiu cuprinsă în intervalul 55...90 g/l, urmată de o a doua etapă de adăugare a componentei organice sub formă de soluție apoasă de alcool polivinilic, cu grad de polimerizare în domeniul 1500...3000, și la un raport de substanță uscată calculat față de conținutul de Al_2O_3 , cuprins în intervalul 12...20% de greutate, după care, într-o a treia etapă de concentrare a amestecului anorganic-organic, prin evaporare în vid, se elimină excesul de apă, cu obținerea precursorului filabil, caracterizat printr-o viscozitate dinamică, măsurată cu viscozimetrul, cuprinsă în intervalul 700...100000 cP, urmată de etapa de filare, cu obținerea de filamente orientate prin electrofilare la tensiuni ridicate de 12...18 kV, și colectarea fibrelor crude orientate, prin înfășurarea filamentelor pe un colector rotativ special, cu spițe din oțel inox, urmată de o etapă finală de uscare și calcinare a fibrelor crude, cu regim termic controlat până la o temperatură finală de calcinare de 1250...1300°C, când se obține produsul final, fibre ceramice independente de Al_2O_3 .	33 35 37 39 41 43 45 47 49

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- creșterea eficienței solubilizării aluminiului în soluția de precursori, cu solubilizarea simultană a magneziului existent în materialul dozelor de băuturi răcoritoare, utilizat frecvent ca inhibitor de creștere a grăunților de Al_2O_3 , ceea ce conferă rezistență mecanică fibrelor;
- elimină etapa de filtrare a soluției de precursori anorganici folosită pentru limpezirea acesteia;
- înlătură utilizarea aditivilor organici cu potențial cancerinogen, toxic;
- utilizează alcoolul polivinilic folosit ca aditiv organic, polimer hidrofil, solubil în apă, cu bună stabilitate chimică și termică, nontoxic și ușor de procesat prin filare;
- permite un control riguros al debitelor;
- permite controlul diametrelor fibrelor obținute, chiar din faza de preparare și concentrare a soluției de precursori, prin măsurarea viscozității acesteia;
- se pot obține fibre continue, cu diametre de la zeci de microni până în domeniul nanometric;
- permite obținerea de fibre aliniate și înfășurate prin bobinare pe colectorul rotativ.

Instalația conform invenției înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că este alcătuită dintr-un reactor termostatat **1**, prevăzut cu agitare și echipat cu cel puțin două compartimente cilindrice cu pereți poroși din Nylon 7 sau alt material similar, cu pori de 50 μm , rezistent termic, utilizat pentru solubilizarea deșeurilor metalice în soluții acide, care permite accesul soluției de acid clorhidric către deșeurile metalice mărunțite în vederea solubilizării acestora, dar împiedică trecerea în soluția de precursori a particulelor micronice de metal nedizolvat și al impurităților, un vas de amestecare pentru soluții **2**, utilizat pentru prepararea amestecului precursor anorganic-organic, un concentrator rotativ cu evaporare în peliculă în vid **3**, folosit pentru obținerea precursorului filabil, un dispozitiv pentru electrofilare, compus dintr-o sursă de înaltă tensiune **4** și un colector rotativ, prevăzut cu spițe metalice, din oțel inox, egal distribuite față de axa de rotație a colectorului **5**, utilizat pentru filarea și colectarea fibrelor crude, iar uscarea și calcinarea filamentelor se face într-un cuptor electric de uscare și calcinare **6**, în regim termic controlat.

Avantajele acestei instalații sunt următoarele:

- construcție simplă a instalației, ușor de automatizat și exploatat;
- diminuarea cantității de pierderi de material la obținerea soluției de precursori cu până la 95%;
- fiabilitate în funcționare, datorită unui număr redus de elemente mecanice;
- filarea și depunerea fibrelor este continuă și se desfășoară în siguranță, fibrele sunt ușor de manipulat;
- se elimină riscul aspirării fibrelor de către căile respiratorii.

Procedeul de obținere a fibrelor de Al_2O_3 pornind de la deșeuri de aluminiu metal sau amestecuri dintre acestea, conform invenției, este alcătuit dintr-o primă fază de obținere directă a soluției limpede de precursori de aluminiu sau aluminiu-siliciu, în care deșeurile de aluminiu metal mărunțite în prealabil sunt solubilizate într-o soluție de acid clorhidric cu concentrația de 10...14%, prin alimentare continuă, în porții egale, de circa 12,5 g aluminiu metal/litru de acid pe oră, până la atingerea unei valori a pH-ului soluției de precursori anorganici de 2,5, după care dozarea de metal se diminuează până la 0,2...0,75 g/l de acid pe oră, astfel încât să nu se depășească un pH egal cu 3, deoarece poate apare riscul gelificării soluției, densitatea soluției de precursori crește de la 1,29 la 1,37 g/cm³, iar viscozitatea măsurată cu viscozimetrul crește de la 2 cP la 16 cP, când se obține o soluție limpede de precursori de aluminiu fără particule solide micronice, în suspensie cu o concentrație în aluminiu cuprinsă între 55...90 g/l, urmată de o a doua fază, în care se adaugă în soluția de

RO 130345 B1

precursori anorganici componenta organică sub formă de soluție apoasă de alcool polivinilic, cu grad de polimerizare în domeniul 1500...3000, și la un raport de substanță uscată, calculat față de conținutul de Al_2O_3 , cuprins în intervalul 12...20% de greutate, după care, într-o a treia fază, amestecul de precursor anorganic-organic se supune unei operații de concentrare prin evaporare în peliculă în vid, când se elimină excesul de apă și se obține un precursor filabil, caracterizat printr-o viscozitate dinamică, măsurată cu viscozimetru, cuprinsă în intervalul 700...100000 cP, urmată de o a patra fază de filare, cu obținerea de filamente orientate prin electrofilare la tensiuni ridicate de 12...18 kV, și colectarea fibrelor crude, obținute prin înfășurarea filamentelor pe un colector rotativ special, cu spițe din oțel inox, urmată de o etapă finală, de uscare la 100...110°C în aer, și calcinarea fibrelor crude în aer și regim termic controlat, până la o temperatură finală de calcinare de 1250...1300°C, cu menținere pe palier 2 h, când se obține produsul final, fibrele ceramice independente de Al_2O_3 .

Componentele instalației pentru obținerea fibrelor de Al_2O_3 pornind de la deșeuri de aluminiu metal sau amestecuri ale acestora, conform invenției, cuprind un reactor termostatat 1, prevăzut cu agitare și echipat cu cel puțin două compartimente cilindrice cu pereți poroși din Nylon 7 sau alt material similar, cu pori de 50 μm , rezistent termic, un vas amestecător pentru soluții 2, utilizat pentru prepararea amestecului precursor anorganic-organic, un concentrator rotativ cu evaporare în peliculă în vid 3, un dispozitiv pentru electrofilare, compus dintr-o sursă de înaltă tensiune 4, conectată la o duză de filare cu diametru de 0,8...1,2 mm, și un colector rotativ, prevăzut cu spițe metalice din oțel inox, egal distribuite față de axa de rotație a colectorului 5, la un unghi de 24°, prin rotirea căruia se face colectarea fibrelor crude, și un cuptor electric de uscare și calcinare 6, în care se face uscarea și calcinarea fibrelor crude în regim termic controlat.

În primul reactor, deșeurile de aluminiu metal mărunțite în prealabil sunt alimentate continuu în cei doi cilindri cu pereți poroși din Nylon 7, cu pori de 50 μm , aceștia permit accesul nestingherit al soluției de acid către materialul metalic, și trecerea soluției cu conținut de aluminiu în reactor. Acum soluția de precursori anorganici este amestecată, într-un vas amestecător 2, cu soluția de polimer organic, după care amestecul rezultat este concentrat până se atinge viscozitatea dorită, într-un concentrator rotativ cu evaporare în peliculă în vid 3. Soluția vâscoasă de precursori anorganici-organici este supusă apoi filării prin electrofilare, într-un dispozitiv pentru electrofilare compus dintr-o sursă de înaltă tensiune 4 de 30 kV, conectată la o duză de filare cu diametru de 0,8...1,2 mm, și un colector rotativ prevăzut cu spițe metalice din oțel inox 5, când se obțin fibre crude, orientate, înfășurate prin bobinare.

Uscarea și calcinarea fibrelor reținute pe colectorul rotativ 5 se face cu ajutorul unui cuptor electric de uscare și calcinare 6 în aer în regim termic controlat.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției în legătură și cu figura ce reprezintă o vedere de ansamblu a instalației pentru obținerea fibrelor de Al_2O_3 din deșeuri de aluminiu metal sau amestec al acestora, sub formă de doze uzate provenite de la îmbutelierea băuturilor răcoritoare, deșeuri de tablă din aluminiu sau aliaje de aluminiu-siliciu, șpan și pulbere de aluminiu, mărunțite în prealabil.

Exemplul 1

O cantitate de 90 g șpan de aluminiu este alimentată continuu într-un litru de acid clorhidric de concentrație 14%, în porții egale de 12,5 g/h în reactorul de solubilizare, până când pH-ul în soluția de precursor anorganic atinge valoarea de 2,5 u. pH, după care cantitatea de șpan alimentat la solubilizare într-o oră scade la 0,75 g până la 0,2 g, când pH-ul soluției crește la 3,0 u. pH, iar densitatea soluției este 1,36 g/cm³, având un conținut de 98,5 g/l Al, 200,3 g/l Cl, 0,025 g/l Mg, 0,042 g/l Si, 0,11 g/l Fe, 0,001 g/l Cr, 0,016g/l Zn,

RO 130345 B1

0,006 g/l Ti. Peste soluția de precursor anorganic preparată, se adaugă, prin amestecare continuă, o soluție de alcool polivinilic în concentrație de 20% de greutate calculată ca substanță solidă, raportată la cantitatea de Al_2O_3 din soluția de precursori până la omogenizare completă. Amestecul de precursori astfel obținut este în continuare supus unei operații de concentrare în peliculă în vid, într-un evaporator cu baie de apă, la temperatura de 55...60°C, pentru eliminarea excesului de apă din amestec, când se obține o soluție de precursori filabilă, cu viscozitate dinamică crescută, măsurată cu viscozimetrul într-un domeniu cuprins în intervalul 700...22000 cP. Pentru obținerea fibrelor crude, soluția vâscoasă de amestecuri polimerice astfel obținută este filată prin electrofilare la o tensiune de 14 kV, prin trecerea printr-o duză cu diametrul de 0,8 mm, poziționată la o distanță, măsurată față de colectorul rotativ cu spițe, egală cu 5 cm, sub un unghi de 45°, raportat la axul dispozitivului colector. Pe colectorul rotativ se depun fibre orientate, paralele, cu un debit de 1,5 ml/h. Fibrele crude obținute au rezistență mecanică bună și sunt ușor de manipulat. Pentru obținerea produsului final, fibre de Al_2O_3 , fibrele crude sunt uscate timp de 2 h la 100...110°C, și apoi calcinate în cuptor electric în aer, la 1250...1300°C, în regim termic controlat, cu menținere pe palier timp de 2 h.

Exemplul 2

O cantitate de 90 g de amestec de deșeu de aluminiu metal, alcătuit din doze de băuturi răcoritoare tocate în prealabil, și șpan de aluminiu, este alimentată continuu, sub agitare, într-un litru de acid clorhidric de concentrație 14%, în porții egale de 12,5 g pe oră în reactorul de solubilizare, până când pH-ul în soluția de precursor anorganic atinge valoarea de 2,5 u. pH, după care cantitatea de deșeu metalic alimentat la solubilizare într-o oră scade de la 0,75 g până la 0,2 g, când pH-ul soluției crește la 3,0 u. pH, iar densitatea soluției este 1,37 g/cm³, la care se adaugă o cantitate prestabilită de silice sub formă de pulbere coloidală, soluția având o concentrație finală de 99,0 g/l Al, 236,4 g/l Cl, 1,25 g/l Mg, 1,9 g/l Si, 0,11 g/l Fe, 0,003 g/l Cr, 0,012g/l Zn, 0,002 g/l Ti. Peste soluția de precursor anorganic preparată se adaugă, prin amestecare continuă, o soluție de alcool polivinilic în concentrație de 12% de greutate, calculată ca substanță solidă, raportată la cantitatea de Al_2O_3 din soluția de precursori, până la omogenizare completă. Amestecul de precursori astfel obținut este în continuare supus unei operații de concentrare în peliculă în vid, într-un evaporator cu baie de apă, la temperatura de 55...60°C, pentru eliminarea excesului de apă din amestec, când se obține o soluție de precursori filabilă, cu viscozitate dinamică crescută, măsurată cu viscozimetrul într-un domeniu cuprins în intervalul 20000...140000 cP. Pentru obținerea fibrelor crude, soluția vâscoasă de amestecuri polimerice astfel obținută este filată prin electrofilare la o tensiune de 18 kV, prin trecerea printr-o duză cu diametrul de 1,0 mm, poziționată la o distanță, măsurată față de colectorul rotativ cu spițe, egală cu 11 cm, sub un unghi de 45°, raportat la axul dispozitivului colector. Pe colectorul rotativ se depun fibre orientate, paralele, cu un debit de 1,8 ml/h. Fibrele crude obținute au rezistență mecanică bună și sunt ușor de manipulat. Pentru obținerea produsului final fibre de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, fibrele crude sunt uscate timp de 2 h la 100...110°C, și apoi calcinate în cuptor electric în aer la 1050...1150°C, în regim termic controlat, cu menținere pe palier timp de 2 h.

1. Procedeu de obținere a fibrelor de Al_2O_3 din deșeuri de aluminiu metal, **caracterizat prin aceea că** se tratează deșeurile de aluminiu metal cu o soluție de acid clorhidric, în primă fază pentru solubilizare, când se obține direct cu o soluție limpede de precursori de aluminiu-siliciu, după care se adaugă o soluție apoasă de alcool polivinilic, amestecul este concentrat prin evaporare în peliculă în vid, din care rezultă precursorul filabil, urmat de etapa de filare, cu obținerea de filamente orientate prin electrofilare la tensiuni ridicate, și colectare prin înfășurarea filamentelor. 1
2. Instalație de realizare a procedeului definit în revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** este alcătuită dintr-un reactor termostatat (1), prevăzut cu agitator, este echipat cu cel puțin două compartimente cilindrice cu pereți poroși din Nylon 7 sau alt material similar, cu pori de 50 μm , rezistent termic, utilizat pentru solubilizarea deșeurilor metalice, un vas amestecător pentru soluții (2) pentru prepararea amestecului anorganic, un concentrator rotativ cu evaporator în vid (3), folosit pentru obținerea precursorului filabil, un dispozitiv pentru electrofilare, compus dintr-o sursă de înaltă tensiune (4), un colector rotativ (5) și un cuptor de uscare și calcinare (6) în regim termic controlat. 3

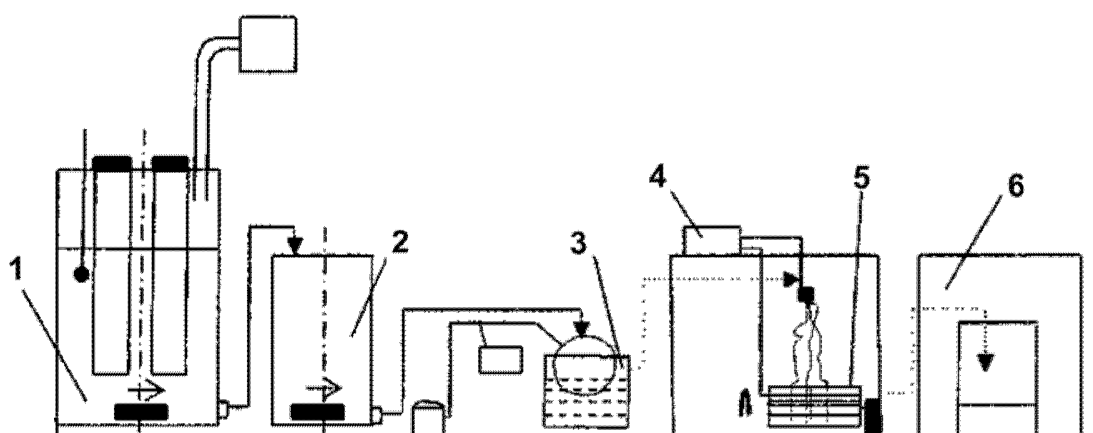
(51) Int.Cl.

B01D 53/86 (2006.01),

B01J 33/00 (2006.01),

B01J 35/06 (2006.01),

C04B 35/80 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 353/2016