



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01118**

(22) Data de depozit: **16.11.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2012 BOPI nr. 7/2012

(71) Solicitant:

- UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE-ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU METALE
NEFEROASE ȘI RARE INCDMNR - IMNR,
BD. BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,
RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIATIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR.409,
MAGURELE, IF, RO;
- FILIALA INSTITUTUL DE CERCETĂRI ȘI
MODERNIZĂRI ENERGETICE-ICEMENERG
S.A., BD. ENERGETICIENILOR NR.8,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- ECOPROIECT S.R.L., ȘOS. BERCENI
NR.4A, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- CEMACON S.A. ZALĂU, STR. FABRICII
NR.1, ZALĂU, SJ, RO

(72) Inventatori:

- ZĂVOIANU RODICA,
BD. BUCUREȘTII NOI NR.93-97, BL. B3,
SC.B, ET.2, AP.54, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

- SÂRBU LILIANA, STR. VALEA OLTULUI
NR. 16, BL. A 28, SC.C, ET. 2, AP. 37,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- MARA ELEONORA LUMINIȚA, STR. HUȘI
NR.4, BL.B35, SC.3, AP.9, ET.1, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
- BIRJEGA RUXANDRA,
STR. GENERAL AV. ANDREI POPOVICI
NR.6A, SC.A, AP.14, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
- BOLMA AURELIA,
BD. THEODOR PALLADY NR.19, BL.P4,
SC.A, ET.9, AP.29, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
- CRUCEANU ANCA, BD. TINERETULUI
NR. 55, BL.66, AP. 50, SEC. 4, BUCUREȘTI,
B, RO;
- PAVEL OCTAVIAN DUMITRU,
STR. CETATEA VECHIE NR.2, BL.5, SC.A,
AP.2, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- BACALUM FĂNICĂ,
STR. SERGENT SCARLAT NR.2, BL.12,
AP.35, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
- NICULESCU CRISTINA,
STR. STOICA LUDESCU NR.13,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
- BUTKA COLOMAN,
STR. LEONTIN GHERGARIU NR.9C,
ZALĂU, SJ, RO;
- NECHITA ELEONORA,
STR. ANDREI SAGUNA NR.82, ZALĂU, SJ,
RO

(54) **COMPOZITE PE BAZĂ DE COMPUȘI TIP HIDROTALCIT ȘI
TUF VULCANIC CU CLINOPTILOLIT, PROCEDEE DE
OBTINERE ȘI UTILIZAREA ACESTORA LA EPURAREA
APELOR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un compozit pe bază de compuși tip hidrotalcit și tuf vulcanic, și la un procedeu de obținere a acestuia, utilizat la epurarea apelor uzate. Compozitul conform invenției cuprinde o matrice de tuf vulcanic conținând minimum 20% clinoptilolit, și o fază de tip hidrotalcit în concentrație de 1...90% raportat la masa matricei. Procedeu conform invenției constă fie din precipitarea fazei de hidrotalcit la pH 10, prin adăugarea concomitentă a unei soluții conținând azotați ai metalelor din compoziția hidrotalcitului și a unei soluții conținând hidroxid de sodiu și carbonat de sodiu la suspensia de tuf vulcanic, cu clinoptilolit în apă, urmată

dematurare timp de 1...24 h la 50...80°C, separare prin filtrare, spălare, sau din amestecare fizică între compuși de tip hidrotalcit obținuți prin precipitare și tuf vulcanic, urmată de extrudarea acestora cu sau fără adaosuri de aditivi organici, uscare și calcinare, cu obținerea unui compozit cu proprietăți absorbante. Compozitul conform invenției este utilizat pentru depoluarea apelor contaminate cu poluanți organici și anorganici.

Revendicări: 5
Figuri: 4

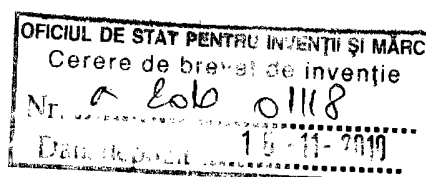


COMPOZITE PE BAZĂ DE COMPUȘI TIP HIDROTALCIT ȘI TUF VULCANIC CU CLINOPTILOLIT, PROCEDEE DE OBTINERE ȘI UTILIZAREA ACESTORA LA EPURAREA APELOR

Prezenta invenție se referă la trei tipuri de compozite pe baza de compuși tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit, două procedee de obținere a acestor tipuri de materiale compozite și utilizarea lor în purificarea apelor contaminate cu poluanți organici și metale grele.

Mineralul denumit hidrotalcit este un hidroxicarbonat dublu de magneziu și aluminiu ce corespunde formulei chimice $Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$, care are proprietăți bazice și de schimbător de anioni. Datorită proprietăților fizico-chimice deosebite, acest compus are o gamă largă de utilizări și întrucât răspândirea sa în forma naturală este redusă, în ultimii ani s-au utilizat diverse modalități de sinteză care au avut ca scop atât obținerea compusului similar cu cel natural prin metode cât mai ieftine dar și modularea proprietăților de bazicitate și schimb ionic prin modificarea raportului între magneziu și aluminiu, substituirea parțială a magneziului și/sau aluminiului cu alte elemente care au raza ionică asemănătoare cu a Mg și a Al și pot adopta același sistem de coordinare dar au proprietăți acido-bazice diferite și chiar proprietăți redox precum și substituirea anionilor carbonat cu alți anioni (F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, „Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application” *Catalysis Today* 11 (1991) 173–301). Compușii de sinteză cu formula chimică modificată sunt denumiți compuși tip hidrotalcit și pot fi descriși de formula generală $Mg_{x-y}M^{II}_yAl_{1-u}M^{III}_u(OH)_{2(x+1)}A_z^{y-} \cdot wH_2O$, în care M^{II} poate fi un cation bivalent cum ar fi Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ; M^{III} este un cation trivalent (Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+}), A_z^{y-} este un anion anorganic (OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-}) sau organic (ionii carboxilat, dodecilsulfonat, etc.), cu sarcina y și fracția molară z sau o combinație de diferiți anioni având aceeași sarcină sau sarcini diferite, x poate avea diferite valori cuprinse între 1,6-8, y poate avea valori cuprinse între 0 și 8, u poate avea valori cuprinse între 0 și 1, w poate avea valori între 0,5 și 4.

Deși materialele de tip hidrotalcit au proprietăți adsorbante și de schimb ionic ele nu prezintă eficiența economică necesară pentru a putea fi utilizate ca atare în epurarea apelor reziduale datorită vitezei lente de difuziune a poluanților care se adsorb către centrii activi din interiorul particulelor de solid.



O metodă de îmbunătățire a accesibilității centrilor activi din compușii tip hidrotalcit este obținerea unor materiale compozite ce conțin hidrotalcitul dispersat într-o matrice. Matricea utilizată poate să fie inertă sau poate avea o funcție complementară de adsorbant sau schimbător de ioni. Alegerea matricei se face în funcție de scopul în care se dorește a fi folosit materialul compozit. Pentru obținerea compozitelor ce conțin compuși tip hidrotalcit se pot utiliza două metode: a) formarea acestora în prezența unei matricei, materialul compozit astfel rezultat fiind obținut in situ și depus pe materialul matrice cum ar fi silica ca în brevetele EP 0520055B1 și WO 92/11932; b) amestecul fizic al hidrotalcitului cu matricea : cărbune activ ca în brevetul US 4458030, alumina activată ca în brevetul US 4656156, sau zeoliți sintetici ca în brevetul WO 2008/066275.

Tuful vulcanic cu clinoptilolit este o materie primă larg răspândită în natură. Conținutul de clinoptilolit care este un aluminosilicat cu formula chimică generală $(Ca,Na,K)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12(H_2O)$ poate varia în tuful vulcanic între 20 și 90 %. În zăcămintele clinoptilolitului poate apare alături de bentonită, mordenit, cuarț etc. Datorită compoziției chimice (raport Si/Al = 4.1-6.5, cationi metalici extrarețea) clinoptilolitul prezintă proprietatea de schimbător de ioni, favorizând procesele de adsorbție prin schimb de cationi. În ceea ce privește posibilitatea utilizării lui ca adsorbant pe scară largă, prezintă dezavantajul unei durtăți scăzute și un volum mic al porilor. Aceste dezavantaje pot fi înlăturate prin modificarea lui prin tratament chimic ca în brevetul US 7074257 sau hidrotermal ca în brevetul US 4665043.

O problemă pe care o rezolvă prezenta invenție este cuplarea proprietăților de adsorbant ale compușilor tip hidrotalcit și tufului vulcanic cu clinoptilolit prin obținerea unor compozite ce conțin compus tip hidrotalcit dispersat în matricea de tuf vulcanic cu clinoptilolit, compozite ce au proprietatea de a reține atât poluanți cationici cât și anionici, anorganici sau organici.

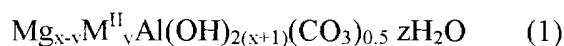
O altă problemă pe care o rezolvă invenția este realizarea unor adsorbanți/schimbători de ioni compozite de tip hidrotalcit-tuf vulcanic cu clinoptilolit pentru depoluarea fluxurilor de apă contaminate cu urme de poluanți organici și metale grele și a unor procedee noi de obținere a acestora astfel încât să scadă nivelul poluării ca urmare a proceselor de sinteză a adsorbanților și să se mărească gradul de reținere al poluanților datorită efectului sinergetic ce apare ca urmare a interacțiunii dintre compușii tip hidrotalcit și matricea naturală.

În prezent, purificarea avansată a apelor ce conțin urme de poluanți anorganici sau organici se realizează prin procedee de schimb ionic care folosesc anioniți și cationiți pe bază de rășini organice a căror sinteză implică și apariția de reziduuri extrem de toxice cum ar fi agenți de clorometilare, stiren, divinilbenzen, fenoli, formaldehida, aminopiridine etc. așa cum se arată în literatura de specialitate (T. Ionescu, „Schimbători de ioni, Ed. Tehnică, București, 1964, R.L. Albright, P.A. Yarnell „Ion-exchange polymers: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, John Wiley, New York, 1987, 2nd edn., vol. 8, C. Luca, C.D. Vlad și I. Bunia „Trends in Weak Base Anion Exchangers Resins”, Revue Roumaine de Chimie 2009, 54(2), 107-117). Prin utilizarea compozitelor compuși tip hidrotalcit-tuf vulcanic cu clinoptilolit se pot diminua efectele nocive ale sintezei adsorbantilor schimbători de ioni convenționali asupra mediului.

Materialele compozite pe bază de hidrotalcit pot fi utilizate sub forme fasonate obținute prin adăugarea de aditivi cum ar fi silicat sau polimeri organici așa cum se arată în brevetele WO 92/11932, EP 0520055B1.

Un avantaj economic și ecologic prezentat de obținerea compozitelor compus tip hidrotalcit-tuf vulcanic este scăderea cu până la 70% a costurilor legate de sinteza adsorbantului prin folosirea unei matrici de origine naturală care nu este toxică și care este larg răspândită în natură. Deasemeni, utilizarea metodei de extruziune a compozitelor obținute prin sinteza compoziului tip hidrotalcit în prezența matricii de tuf vulcanic cu clinoptilolit fără adăugarea de aditivi, prezintă atât un avantaj din punct de vedere al păstrării proprietăților chimice și de adsorbție ale solidului cât și în ceea ce privește costurile implicate în obținerea acestuia.

Conform invenției, compozitele adsorbante pentru depoluarea apelor contaminate cu poluanți organici și metale grele (Ni, Zn, Cu, Cd, Pb) sunt constituite dintr-o matrice de tuf vulcanic cu clinoptilolit ce conține minim 20% clinoptilolit și o fază de tip hidrotalcit cu formula generală (1) în concentrație variind între 1 și 90% raportat la masa matricii.



în care M^{II} este un cation metalic tranzițional bivalent ca de exemplu: Co, Ni,

x are valori cuprinse în intervalul 1,6-8 de preferință 2-3,

y are valori cuprinse între 0 și 8

z are valori cuprinse în intervalul 1-4

În cadrul prezentei invenții s-a acordat o atenție deosebită îndepărtării a 2 poluanți organici, și anume 4-clorfenolul și colorantul comercial Acid blue 22 CI 42755, a căror biodegradabilitate este extrem de redusă sau nulă și care se îndepărtează greu prin metode fizico-chimice uzuale. Colorantul comercial Acid blue 22 CI 42755 considerat substanță periculoasă ce poate cauza iritare gastrointestinală, diminuarea capacității de respirație, tuse și Methemoglobinemia (scăderea transportului oxigenului de către sânge), apare în apele reziduale din industria coloranților unde este utilizat ca intermediar pentru vopseluri, în industria textilă și a pielăriei unde este utilizat ca fixator al vopselii pe fibre și piele (S. Patai, in: Z. Rappaport (Ed.), *Anchoring Dye on Fiber*, John Wiley and Sons Ltd., 2007), sau în apele reziduale de la laboratoarele medicale unde este utilizat la identificarea *Candida albicans* (M.C. Goldschmidt, D.Y. Fung, R. Grant, J. White, T. Brown, Rapid identification and isolation of *Candida albicans*, J. Clin. Microbiol., Am. Soc. Microbiol. 29 (6) (1991) 1095–1099). Printre sursele industriale primare de poluare cu 4-clorfenol se numără: obținerea produselor chimice policlorurate, procesarea lemnului, distilările de vin, procesarea măslinelor verzi, procesarea cafelei, finisarea metalelor, pavarea și producerea materialului pentru acoperișuri, formularea vopselei, formularea cernelei, industria componentelor electronice, utilizarea ca biocid și antiseptic (EPA. „Analysis of Clean Water Act effluent guidelines pollutants. Summary of the chemical regulated by industrial point source Category” 40 CFR Parts 400-475, US Environmental Protection Agency (EPA), Washington DC, 1988.). Conform raportului WHO. 1989. (Environmental health criteria 93. Chlorophenols other than pentachlorophenol. World Health Organization, Geneva.), 4-clorfenolul este unul dintre cei mai toxici compuși fenolici deoarece produce mutații genetice la animale, afectează aparatul reproducător, și în concentrații mari, produce methemoglobinemia, vătămarea ficatului și a rinichilor, și iritarea pielii și a tractului gastrointestinal.

Poluarea cu metale grele de tipul Ni, Zn, Cu, Cd, Pb apare de la galvanizare, exploatarea minereurilor, obținerea bateriilor, utilizarea unora dintre ele ca mordanți în vopsirea și imprimarea materiilor textile, din industria ceramicelor, din fabricarea aliajelor rezistente la coroziune (A. Facchinelli, E. Sacchi, L. Mallen, (2001), „Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources”, Environmental Pollution 114, p. 313-324, Kar, D.; Sur, P.; Mandal, S. K.; Saha, T.; Kole, R. K., (2008). “Assessment of heavy metal pollution in surface water”, Int. J. Environ. Sci. Tech., 5 (1), 119-124).

Conform invenției, procedeul de obținere a compozitului adsorbant pe bază de compuși tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit prin sinteza hidrotalcitului în prezența matricei de tuf vulcanic cu clinoptilolit este ilustrat în figura 1 și constă dintr-o primă etapă (1) în care se prepară o suspensie ce conține matricea cu dimensiunea particulelor mai mică de 90 microni dispersată în apă demineralizată în proporția solid/lichid cuprinsă în intervalul $\frac{1}{2}$ până la $\frac{1}{4}$, urmată de etapa (2) în care se realizează precipitarea fazei de tip hidrotalcit în prezența suspensiei ce conține matricea prin adăugarea concomitentă a unei soluții, denumită Soluția A, ce conține azotații metalelor ce intră în compoziția compusului tip hidrotalcit, având concentrația de cationi metalici 1,2M și raportul molar între suma cationilor bivalenți și cationii trivalenți de Al cuprins între 2/1 și 8/1 și a unei soluții, denumită Soluția B, ce conține hidroxid de sodiu și carbonat de sodiu astfel încât concentrația de ioni de Na să fie 4,5 M, iar concentrația de carbonat de sodiu din această soluție să fie situată între limitele 1-3M. Urmează apoi etapa (3) în care are loc maturarea precursorului de compozit timp de 1 până la 24 de ore la temperatura de 50-80°C după care în etapa (4) are loc separarea solidului prin filtrare sub vid iar în etapa (5) se face spălarea solidului cu apă demineralizată până când se atinge o conductivitate a apei de spălare mai mică de 300microS/cm. În continuare în etapa (6) are loc fasonarea compozitului prin una din metodele cunoscute, cum ar fi extrudarea prin presare la rece, într-un extruder, a pastei de solid având umiditatea cuprinsă în intervalul 10-60% (preferabil 20-40 %) fără adaos suplimentar de aditivi în vederea obținerii compozitului adsorbant fasonat sub formă de bare cilindrice cu diametrul funcție de matrița utilizată preferabil cuprins între 1 și 3mm, urmată în etapa (7) de uscarea extrudatelor obținute la temperatura de 90-110°C timp de 24 de ore în curent de aer. În etapa (8) extrudatele uscate sunt supuse calcinării în curent de aer la temperaturi cuprinse în intervalul 450-600°C timp de 1-24 ore (preferabil între 6 și 18 ore).

Conform invenției, procedeul de obținere a compozitului adsorbant pe bază de compus tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit prin amestec fizic între cele două componente este redat în figura 2 și constă dintr-o primă etapă (1) în care se obține materialul de tip hidrotalcit conform oricăreia din metodele prezentate în literatura de specialitate (Walter T. Reichle „Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite”, 1986 Solid State Ionics nr. 22 pag. 135-141, și F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, „Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application” Catalysis Today 11 (1991) 173-301), sau în cazul prezentei invenții

10

prin coprecipitare la pH 10. Coprecipitarea are loc prin adăugarea concomitentă a unei soluții ce conține azotații metalelor din compoziția compusului tip hidrotalcit, având concentrația de cationi metalici 1,2M și raportul molar între suma cationilor bivalenți și cationii de Al cuprins între 2/1 și 8/1 și a unei soluții ce conține hidroxid de sodiu și carbonat de sodiu astfel încât concentrația de ioni de Na să fie 4,5 M, iar concentrația de carbonat de sodiu din această soluție între limitele 1.5-3M. Coprecipitarea este urmată de maturarea precipitatului timp de 1 până la 24 de ore la temperatura de 50-80°C după care se face separarea solidului prin filtrare sub vid urmată de spălarea cu apă demineralizată până când se atinge o conductivitate a apei de spalare mai mică de 300microS/cm. Uscarea solidului de tip hidrotalcit se face la temperatura de 90-110°C timp de 24 de ore în curent de aer. În a doua etapă (2), solidul de tip hidrotalcit uscat se macină într-o moară cu bile și se separă prin sortare fracția cu dimensiunea particulelor mai mică de 90 microni. În etapa (3) matricea de tip tuf vulcanic cu clinoptilolit se spală cu apă și se usucă la 105°C timp de 4 ore după care se macină și se separă prin sortare fracția cu dimensiunea particulelor mai mică de 90 microni. În a patra etapă (4) pulberile de compus tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit uscate se amestecă într-un malaxor cu o fază lichidă ce conține aditivi pentru extrudare cum ar fi metilceluloza, stearat de magneziu, alcool polivinilic, oleină și se fasonează prin extrudare în etapa (5) când se obțin preforme crude. În etapa (6) preformele crude sunt supuse uscării, mai întâi în aer la temperatura ambiantă timp de 24 ore și apoi timp de 2 ore la o temperatură de 105°C în curent de aer, și în a șaptea etapă (7) preformele uscate sunt calcinate, la o temperatură cuprinsă între 450-600°C timp de 1-24 ore (preferabil între 6 și 18 ore).

Procesul de purificare a apelor contaminate cu poluanți organici (4-clorfenol și Acid blue 22 CI 42755,) și metale grele (Ni, Zn, Cu, Cd, Pb) folosind adsorbanții din prezenta invenție se poate realiza atât în regim static cât și în regim dinamic. Purificarea în regim static se realizează la temperatura camerei folosind concentrații de adsorbant în apa contaminată de 1-7% iar purificarea în regim dinamic se realizează în coloane de adsorbție folosind încărcări specifice (volum apa contaminată/volum compozit adsorbant/h) cuprinse între 1 și 10 h⁻¹ de preferat între 3 și 8.5 h⁻¹.

Prin aplicarea prezentei invenții se obțin următoarele avantaje: a) se utilizează ca matrice o materie primă naturală ieftină cum este tuful vulcanic cu clinoptilolit; b) crește rezistența mecanică a extrudatelor comparativ cu a componentilor individuali; c) se pot controla

proprietățile de rezistență mecanică a extrudatelor funcție de metoda de obținere a compozitului d) se pot reduce/elimina cantitățile de rezidii solide în suspensie e); se facilitează accesul moleculelor care se adsorb spre centrii activi ai compozitului; f) se mărește eficiența decontaminării apelor prin creșterea capacității de adsorbție printr-un efect sinergetic datorat combinării proprietăților adsorbante ale matricei tuf vulcanic cu clinoptilolit cu cele ale fazei de tip hidrotalcit.

În cele ce urmează, fără a le considera limitative, se prezintă exemple de realizare a invenției în legătură și cu figurile 1, 2, 3 și 4 care reprezintă: schema de flux pentru obținerea extrudatelor compozitului de tip hidrotalcit-tuf vulcanic cu clinoptilolit prin sinteză (figura 1), schema de flux pentru obținerea extrudatelor de compozit hidrotalcit-tuf vulcanic cu clinoptilolit prin amestec fizic (figura 2), difractograma de raze X a unui compozit HT2CLN preparat prin sinteza hidrotalcitului $Mg_2Al(OH)_6(CO_3)_{0.5} \times 2H_2O$ în prezența matricei de tuf vulcanic cu clinoptilolit (figura 3) și respectiv difractograma de raze X a compozitului CHT2CLN obținut prin calcinarea compozitului HT2CLN (figura 4).

Conform invenției, compozitul adsorbant pe bază de compus tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit este constituit dintr-o matrice de tuf vulcanic cu clinoptilolit în proporție de 10-99% (procente greutate) preferabil între 50 și 80% (procente greutate) pe care s-a depus prin precipitare sau amestec fizic compusul tip hidrotalcit în proporție de 1-90% (procente greutate) preferabil între 30 și 50% (procente greutate).

Compozitul poate fi realizat sub formă de tablete, bare cilindrice, bare paralelipipedice, sfere în funcție de matrița utilizată la fasonare. Dimensiunile compozitelor fasonate sub forma de bare cilindrice pot avea diametre variabile, de 1-3mm, după caz.

Exemplul 1. Sinteza unui compozit hidrotalcit-tuf vulcanic cu clinoptilolit în forma uscată (HT2CLN) și calcinată (CHT2CLN)

Pentru prepararea materialelor adsorbante s-a utilizat ca matrice un tuf vulcanic cu conținut de minim 20% clinoptilolit. Solidul a fost mai întâi măcinat și apoi s-a sortat prin sitare fracția cu dimensiunea particulelor mai mică de 90 microni. Înainte de sinteza compozitului, tuful a fost spălat cu apă demineralizată și uscat la 105°C timp de patru ore. Într-un vas de sticlă de capacitate 2L se introduc 70,6 grame de tuf vulcanic cu clinoptilolit dispersat în apă distilată în proporția solid/lichid cuprinsă în intervalul $\frac{1}{2}$ până la $\frac{1}{4}$ de preferat $\frac{1}{3}$. Peste această suspensie,

cu ajutorul a doua pompe microdozatoare se adaugă concomitent cu debite aproximativ egale, sub agitare continuă, o soluție de azotați de magneziu și aluminiu (soluția A) și o soluție de hidroxid și carbonat de sodiu (soluția B). În soluția A, raportul molar Mg^{2+}/Al^{3+} este egal cu 2, iar concentrația de $Mg^{2+}+Al^{3+}$ este 1,2 M. În soluția B care are o concentrație de ioni de Na 4,5M raportul între NaOH și Na_2CO_3 este 2,5/1. pH-ul suspensiei în timpul preparării trebuie menținut la valoarea 10. În cazul în care se observă o tendință de scădere a pH-ului în timpul coprecipitării se mărește corespunzător debitul soluției (B) iar în cazul în care se observă o tendință de creștere a pH-ului se mărește corespunzător debitul soluției (A). La sfârșitul coprecipitării în vasul de reacție se adaugă 100-250 mL apă demineralizată. Gelul obținut în urma coprecipitării a fost maturat prin încălzire la 75°C timp de 18 ore sub agitare ușoară. După maturare solidul a fost separat prin filtrare la vid și spălat cu apă demineralizată până când conductivitatea apei de spălare a scăzut sub 300 microS/cm și pH-ul apei de spălare s-a menținut constant. Materialul umed poate fi direct extrudat fără adaos de aditivi și apoi supus uscării și/sau calcinării. Materialul compozit uscat este denumit HT2CLN. Spectrul de difracție al compozitului HT2CLN prezentat în figura 3 indică formarea fazei de hidrotalcit cu aceeași structură ca a hidrotalcitului preparat în absența matricei naturale. Maximele de difracție sunt indicate cu săgeți pe figură iar indicii Miller corespund unei rețele hexagonale cu simetrie romboedrală $R3m$ tipică structurii lamelare a hidrotalcitului (fișier JCPDF 70-2151 [PDF4+-JCPDF files (2009), International Center for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA, USA]) cu o distanță interlamelară care depinde de compoziția anionică în primul rând și care se situează în jur de 3 Å pentru hidrotalcitii cu Mg^{2+} și Al^{3+} și cu grupuri anionice de CO_3^{2-} și OH^- . Celelalte maxime corespund clinoptilolitului natural în care faza majoritară face parte din structurile minerale de tip clinoptilolit raportate în literatură (banca de date de spectre de difracție, referința fișier JCPDF 70-1859 [PDF4+-JCPDF files (2009), International Center for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA, USA]). Ca structură cristalografică, clinoptilolitul are o rețea izotipică cu rețeaua tip heulandite (cod HEU, conform nomenclaturii zeoliților propusă de Comisia de Zeoliți a IUPAC) și are o simetrie monoclinică Cm [Atlas of Zeolite Framework Types, Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, Fifth Revised Edition, (2001), Elsevier]. Structura standardului de heulandite prezintă 2 sisteme de canale paralele pe axa [001] cu dimensiunile 3.1 x 7.5 Å respectiv, 3.6 x 4.6 Å și un sistem perpendicular pe acesta cu care se intersectează, paralel

direcției [100] de dimensiuni ale canalelor $2.8 \times 4.7 \text{ \AA}$. Subliniem că aceste dimensiuni ale canalelor zeolitice sunt dimensiuni ale rețelei standard “ideale”, rețeaua clinoptilolitului fiind extrem de flexibilă, funcție de compoziția rețelei și a compoziției cationice și ea variabilă. Compozitul uscat HT2CLN are densitatea reală $1585,1 \text{ kg/m}^3$, o suprafață specifică BET de $85 \text{ m}^2/\text{g}$, și un volum specific de pori de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$. Extrudatele cu diametrul de $1,5 \text{ mm}$ și lungimea de 2 mm au densitatea aparentă 1029 kg/m^3 și densitatea de strat $778,3 \text{ kg/m}^3$.

Prin calcinarea extrudatelor la 460°C timp de 18 ore în curent de aer, folosind o viteză de încălzire a cuptorului de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ până la atingerea temperaturii de 460°C se obține compozitul calcinat CHT2CLN. Spectrul de difracție al materialului calcinat (figura 4), prezintă un amestec al aceleiași faze de tip clinoptilolit cu structura celei obținute prin calcinarea în aceleași condiții a tufului vulcanic cu clinoptilolit utilizat ca matrice și a unui oxid mixt provenind din faza hidrotalcitică prezentă în compozitul HT2CLN. Calcinarea matricei naturale nu modifică structura zeolitului de tip HEU (clinoptilolit) (referința fisier JCPDF 70-1859) decât prin variația intensităților unor linii de difracție semn al ușoarei modificări a compoziției cationice, în special prin pierderea apei. De asemenea fazele suplimentare prezente în mineral se transformă sau dispar. Oxidul mixt format este similar celui format în urma calcinării unui hidrotalcit neînglobat alături de clinoptilolit având o structură de tip MgO-periclase cu simetrie cubică (fișier JCPDF 04-0829). În figura 4 sunt indicate prin săgeți maximele de difracție ale hidrotalcitului calcinat transformat în oxid mixt. Celelalte maxime aparțin clinoptilolitului natural calcinat. Trebuie totuși remarcat că această fază de oxid mixt din materialul hibrid în comparație cu cea obținută prin calcinarea hidrotalcitului (“liber”) simplu este mai dezordonată structural, maximele sunt mai largi caracterizând un material cu dimensiuni de cristalit mai mici. Compozitul calcinat CHT2CLN are densitatea reală $1477,3 \text{ kg/m}^3$, o suprafață specifică BET de $155 \text{ m}^2/\text{g}$, și volumul specific de pori $0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$. Extrudatele cu diametrul de $1,5 \text{ mm}$ și lungimea de 2 mm au densitatea aparentă 882 kg/m^3 și densitatea de strat $626,7 \text{ kg/m}^3$.

Exemplul 2. Extrudarea compozitelor fără aditivi

Pentru fasonarea materialului compozit HT2CLN obținut prin sinteză se utilizează o pastă obținută conform metodei prezentate în exemplul 1 la care nu se adaugă aditivi. Pasta care are o umiditate cuprinsă între 20-60% de preferință 35- 40%, este trecută prin presare la rece într-un extruder prevăzut cu diverse matrițe cu profil cilindric cu diametrul cuprins între 1 și 3 mm.

Extrudatele umede obținute sunt supuse unui tratament termic constând din uscare în curent de aer la temperaturi de 90-110°C timp de 24 de ore și /sau calcinare în curent de aer la 460°C timp de 6 ore. Funcție de dimensiunile matriței și tratamentul termic aplicat, extrudatele obținute au densitatea reală cuprinsă în intervalul 1350-1600 kg/m³, densitatea aparentă cuprinsă în intervalul 850-1050kg/m³, densitatea de strat cuprinsă în intervalul 600-800 kg/m³, volumul specific de pori cuprins în intervalul 0,3-0,5cm³/g.

Exemplul 3. Extrudarea compozitelor obținute prin amestec fizic

Procedeul de obținere a compozitului adsorbant pe baza de compus tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit prin amestec fizic între cele două componente într-un raport compus tip hidrotalcit/tuf vulcanic cu clinoptilolit situat între 8/92 până la 77/23 de preferință între 24/76 și 50/50 constă în amestecarea acestor solide cu o fază lichidă ce conține aditivi de extrudare organici în proporție de 25 până la 40%. Aditivii de extrudare organici au rolul de liere și plastifiere a amestecului solid și se pot adăuga separat sau în amestec în diferite proporții. În acest exemplu, fără a-l considera limitativ, ca aditivi organici se pot utiliza metilceluloza (19%), stearat de magneziu (0.5-1%), oleina 3%. Metilceluloza se utilizează sub formă de soluție apoasă 2%. Pasta crudă astfel obținută se poate prelucra prin extruziune la rece la fel ca în exemplul 2. Extrudatele umede obținute sunt supuse unui tratament termic constând din uscare mai întâi în aer la temperatura ambiantă timp de 24 ore și apoi timp de 2 ore la temperatura de 105°C în curent de aer, și calcinare în curent de aer pentru îndepărtarea aditivilor organici la temperaturi cuprinse între 450 și 700°C timp de 3-18 ore preferabil între 6 și 10 ore. Extrudatele obținute au densitatea reală cuprinsă în intervalul 1200 - 1500 kg/m³, densitatea aparentă cuprinsă în intervalul 750- 950kg/m³, densitatea de strat cuprinsă în intervalul 580-830 kg/m³, volumul specific de pori cuprins în intervalul 0,4-0,6cm³/g.

Exemplul 4. Utilizarea compozitelor la epurarea apelor contaminate cu coloranți

Adsorbția colorantului Acid Blue 22 CI 42755 în regim static dintr-o soluție cu concentrația inițială de colorant 80 mg/L, și la o concentrație a adsorbantului în soluție de 2-6% la un timp de adsorbție de 1 oră, la 25°C are loc cu următoarele valori ale randamentelor de adsorbție: 65-73% pentru tuful vulcanic cu clinoptilolit, 87-95% pentru compozitul HT2CLN uscat și peste 99% pentru compozitul CHT2CLN calcinat.

În aceleași condiții de adsorbție în regim static, după 2 ore, compozitele obținute prin amestec fizic ce conțin între 8 și 76% hidrotalcit $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5} \times 2\text{H}_2\text{O}$ și tuf vulcanic cu clinoptilolit liate ca în exemplul 3 și calcinate timp de 3 ore la 700°C au capacitate de adsorbție a colorantului Acid Blue 22 CI 42755 între 95 și 98.2%, în timp ce aceiași adsorbanți calcinați timp de 10 ore la 480°C permit atingerea unor grade de reținere a colorantului Acid Blue 22 CI 42755 de peste 98%. Pentru compozitul ce conține 25% hidrotalcit $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{0.5} \times 2\text{H}_2\text{O}$ în amestec cu 75% tuf vulcanic cu clinoptilolit, sub forma de extrudate obținute conform descrierii din exemplul 3, gradul de reținere al colorantului Acid Blue 22 CI 42755 din soluții concentrate (200mg/L) este de peste 99%.

Extrudatele de compozite ce conțin 50% hidrotalciti $\text{Mg}_{x-y}\text{M}^{\text{II}}_y\text{Al}(\text{OH})_{2(x+1)}(\text{CO}_3)_{0.5} z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}$ sau Co , $x=3$, $y=1-3$; $z=1-4$) și 50% tuf vulcanic cu clinoptilolit liate ca în exemplul 3 și calcinate timp de 10 ore la 480°C permit atingerea unor grade de reținere a colorantului Acid Blue 22 CI 42755 situate între 94% și 99%.

În regim dinamic, lucrând la 25°C , la o încărcare specifică (vol/vol/h) de 8h^{-1} , cu o soluție cu concentrația inițială de colorant Acid Blue 22 CI 42755 de 18mg/L, gradul de reținere al colorantului pe compozitul CHT2CLN (obținut conform descrierii din exemplul 1), a depășit 99% timp de minim 6 ore.

Exemplul 5. Utilizarea compozitelor la epurarea apelor contaminate cu 4-clorfenol

La adsorbția 4-clorfenolului în regim static la temperatura camerei, timp 1 oră, la 25°C , concentrația de adsorbant în soluție 6%, concentrația soluției inițiale 162 mg 4-clorfenol/L, gradul de reținere al 4-clorfenolului este de 10% pentru tuful vulcanic cu clinoptilolit CLN, și de 4 ori mai mare pe compozitul CHT2CLN obținut conform exemplului 1 și extrudat conform exemplului 2.

Exemplul 6. Utilizarea compozitelor la epurarea apelor contaminate cu Ni

Adsorbția Ni dintr-o soluție cu concentrația inițială 10mg/L și la o concentrație a adsorbantului în soluție de 2-6% la un timp de adsorbție de 1 oră la 25°C , după 8 cicluri de adsorbție are loc cu următoarele valori ale randamentelor de adsorbție: 79-83% pentru tuful vulcanic cu clinoptilolit, și 96-98% pentru compozitul CHT2CLN obținut conform exemplului 1 și extrudat conform exemplului 2.

La testele de adsorbție efectuate în regim dinamic, la 25°C, la o încărcare specifică de 8h⁻¹ (vol/vol/h) adsorbția Ni pe extrudatele din compozit CHT2CLN se menține la valori mai mari de 98%, timp de minim 6 ore atunci când concentrația de Ni în apa contaminată este 10mg/L. Lucrând în aceleași condiții de adsorbție în regim dinamic, atunci când apa conține pe lângă 10 mg/l Ni și 18mg/L colorant Acid Blue 22 CI 42755, adsorbția Ni timp de minim 6 ore are loc cu randamente de peste 96% în timp ce adsorbția colorantului are loc cu randament de peste 95%.

Exemplul 7. Utilizarea compozitelor la epurarea apelor contaminate cu amestecuri de poluanți organici și anorganici

Adsorbția poluanților de tip compuși organici și metale grele dintr-o apă cu compoziție mixtă ce conține 76 mg/L colorant Acid Blue 22 CI 42755 și 59 mg/L 4-clorfenol și poluanți metale grele în concentrații ce depășesc de circa 2-3 ori limitele admise la deversarea apelor în receptori naturali conform normelor în vigoare (NTPA - 002 / 2002 publicat în Monitorul Oficial al României HG nr.188 / 2002, modificat și completat de HG nr. 352 / 2005) și anume: 1.5 mg/L Ni, 1 g/mL Zn, 0.3 mg/L Cu, 0.4 mg/L Pb, 0.6 mg/L Cd, s-a efectuat în regim dinamic la o încărcare specifică de 3,2h⁻¹ (vol/vol/h). Folosind extrudatele de material compozit CHT2CLN, colorantul Acid Blue 22 CI 42755 și 4-clorfenolul sunt îndepărtate în proporție de peste 80% și respectiv 40% în timp ce concentrația de metale grele din apa depoluată are valori mai mici de jumătate din limita impusă de normele în vigoare după 6 ore de funcționare.

REVENDICĂRI

Prima revendicare a prezentei invenții se referă la trei tipuri de compozite pe bază de compuși tip hidrotalcit cu formula generală $Mg_{x-y}M^{II}_yAl(OH)_{2(x+1)}(CO_3)_{0.5}zH_2O$ ($M^{II}=Co^{2+}$, Ni^{2+} ; $x = 1.6-8$ de preferință 2-3, y are valori cuprinse între 0 și 3; z are valori cuprinse în intervalul 1-4) și tuf vulcanic cu clinoptilolit, **caracterizate prin aceea că** au în conținut între 1 și 90% compuși tip hidrotalcit care au formulele generale $Mg_xAl(OH)_2(CO_3)_{0.5}zH_2O$ ($x=1.6-8$, $z=2-4$); sau $Mg_{x-y}Ni^{II}_yAl(OH)_{2(x+1)}(CO_3)_{0.5}zH_2O$ ($x = 1.6-3$ de preferință 2-3, y are valori cuprinse între 0 și 3; z are valori cuprinse în intervalul 1-4) sau $Mg_{x-y}Co^{II}_yAl(OH)_{2(x+1)}(CO_3)_{0.5}zH_2O$ ($x = 1.6-3$ de preferință 2-3, y are valori cuprinse între 0 și 3; z are valori cuprinse în intervalul 1-4) iar tuful vulcanic cu clinoptilolit conține minim 20% clinoptilolit.

A doua revendicare se referă la procedeul de obținere a compozitelor pe bază de compuși tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** precipitarea fazei de tip hidrotalcit are loc la pH 10 prin adăugarea concomitentă a soluției A ce conține azotații metalelor din compoziția hidrotalcitului, având concentrația de cationi metalici 1,2M și raportul molar $(Mg_{x-y}+M^{II}_y)/Al$ cuprins între 2/1 și 8/1 și a soluției B ce conține NaOH și Na_2CO_3 (concentrația de ioni de Na = 4.5 M, concentrația $Na_2CO_3 = 1-3M$) în suspensia ce conține tuful vulcanic cu clinoptilolit cu dimensiunea particulelor mai mică de 90 microni dispersat în apă demineralizată în proporția solid/lichid cuprinsă în intervalul $\frac{1}{2}$ până la $\frac{1}{4}$. Precursorul de compozit este maturat timp de 1-24 ore la temperatura de 50-80°C după care este separat prin filtrare sub vid, spălat cu apă demineralizată până când se atinge o conductivitate a apei de spălare mai mică de 300microS/cm, uscat la temperatura de 90-110°C timp de 24 de ore în curent de aer și calcinat la temperaturi cuprinse în intervalul 450-600°C timp de 1-24 ore (preferabil între 6 și 18 ore).

A treia revendicare se referă la procedeul de obținere a extrudatelor de compozite pe bază de compuși tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit definite în prima revendicare, modelate sub forme de monoliți fără aditivi **caracterizat prin aceea că** fasonarea compozitului se realizează prin extruziune la rece folosind direct pasta de solid rezultată în urma spălării precursorului obținut conform procedurii din revendicarea a doua, cu umiditatea cuprinsă în intervalul 10-60% (preferabil 20-40 %) fără adaos suplimentar de aditivi când se obține

compozitul adsorbant fasonat sub formă de bare cilindrice cu diametrul funcție de matrița utilizată preferabil cuprins între 1 și 3mm, ulterior extrudatele astfel obținute sunt uscate în cuptor electric la temperatura de 90-110°C timp de 24 de ore în curent de aer, după care sunt calcinate în cuptor electric în curent de aer la temperaturi cuprinse în intervalul 450-600°C timp de 1-24 ore (preferabil între 6 și 18 ore).

A patra revendicare se referă la procedeul de obținere a extrudatelor de compozite pe bază de compuși tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit definite în prima revendicare, prin amestecuri fizice modelate sub forme de monoliți **caracterizat prin aceea că** amestecurile fizice solide sunt definite printr-un raport compus tip hidrotalcit/tuf vulcanic cu clinoptilolit situat între 8/92 până la 77/23 de preferință între 24/76 și 50/50 și sunt obținute folosind pulberile cu granulație mai mică de 90 microni rezultate în urma măcinării într-o moară cu bile și sortării compusului tip hidrotalcit (preparat prin coprecipitare la pH 10 prin adăugarea concomitentă a unei soluții ce conține azotații metalelor din compoziția hidrotalcitului, având concentrația de cationi metalici 1,2M și raportul molar $(Mg_{x-y} + M^{II}_y)/Al$ cuprins între 2/1 și 8/1 și a unei soluții ce conține NaOH și Na_2CO_3 (concentrația de ioni de Na = 4,5 M, concentrația Na_2CO_3 = 1-3M), urmată de maturarea precipitatului timp de 1 până la 24 de ore la temperatura de 50-80°C, separarea solidului prin filtrare sub vid, spălarea cu apă demineralizată până când se atinge o conductivitate a apei de spălare mai mică de 300microS/cm, uscarea la temperatura de 90-110°C timp de 24 de ore în curent de aer), și a tufului vulcanic cu clinoptilolit (pretratată prin spălare cu apă și uscare la 105°C timp de 4 ore), și că pentru fasonarea compozitului prin extruziune la rece sub formă de bare cilindrice cu diametrul cuprins între 1 și 3mm, se folosește o pastă crudă rezultată în urma amestecării celor două componente solide cu o fază lichidă ce conține metilceluloza sub formă de soluție apoasă 2% (minim 19%), stearat de magneziu (0.5-1%), oleină 3%, după care extrudatele umede astfel obținute sunt supuse unui tratament termic constând mai întâi în uscare la temperatura ambiantă timp de 24 ore și apoi timp de 2 ore la o temperatură de 105°C în curent de aer, urmată de calcinare în curent de aer în cuptor electric pentru îndepărtarea aditivilor organici la temperaturi cuprinse între 450 și 700°C timp de 3-18 ore preferabil între 6 și 10 ore.

A cincea revendicare se referă la proprietățile adsorbante ale compozitelor pe bază de compuși tip hidrotalcit și tuf vulcanic cu clinoptilolit descrise în revendicarea 1 obținute conform

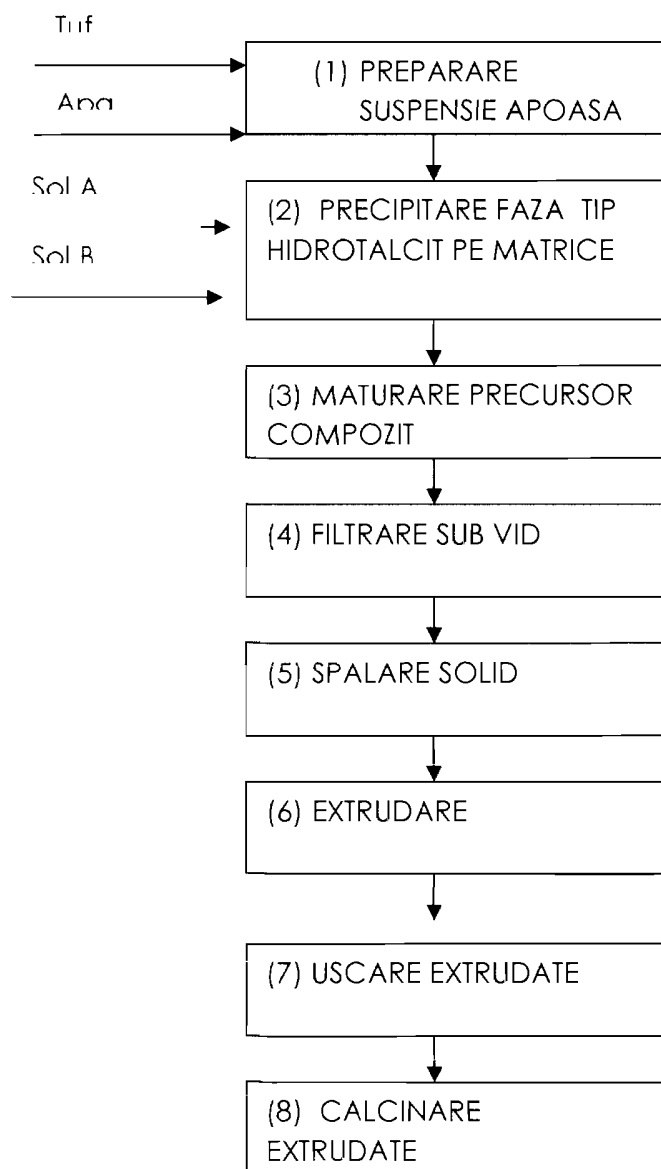


Figura 1.

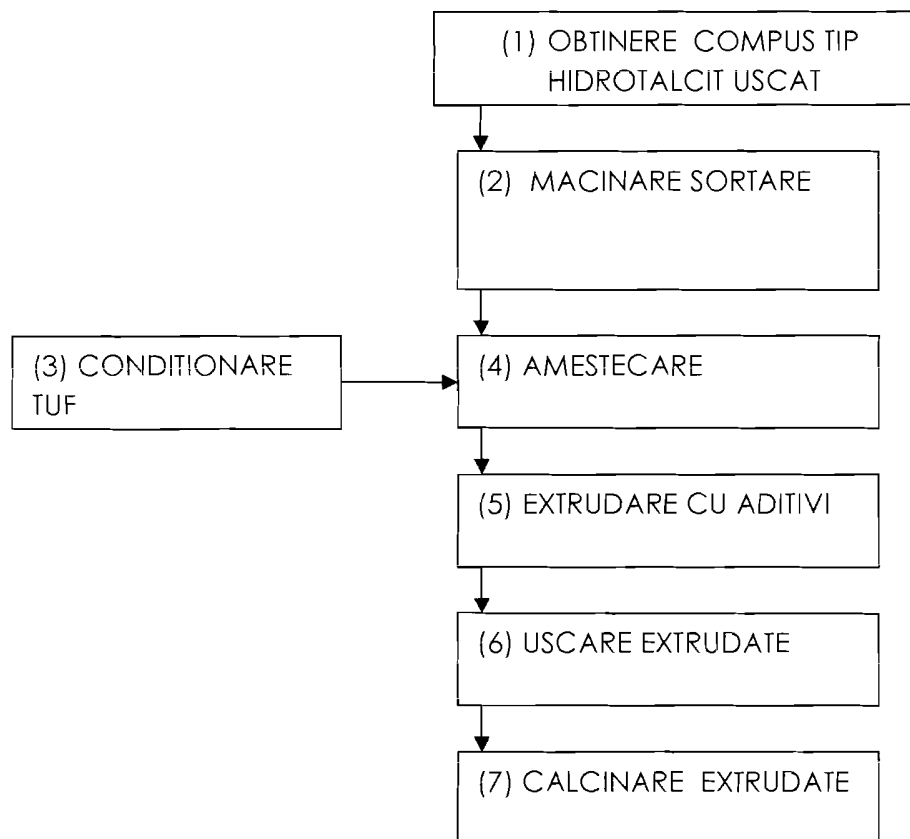


Figura 2

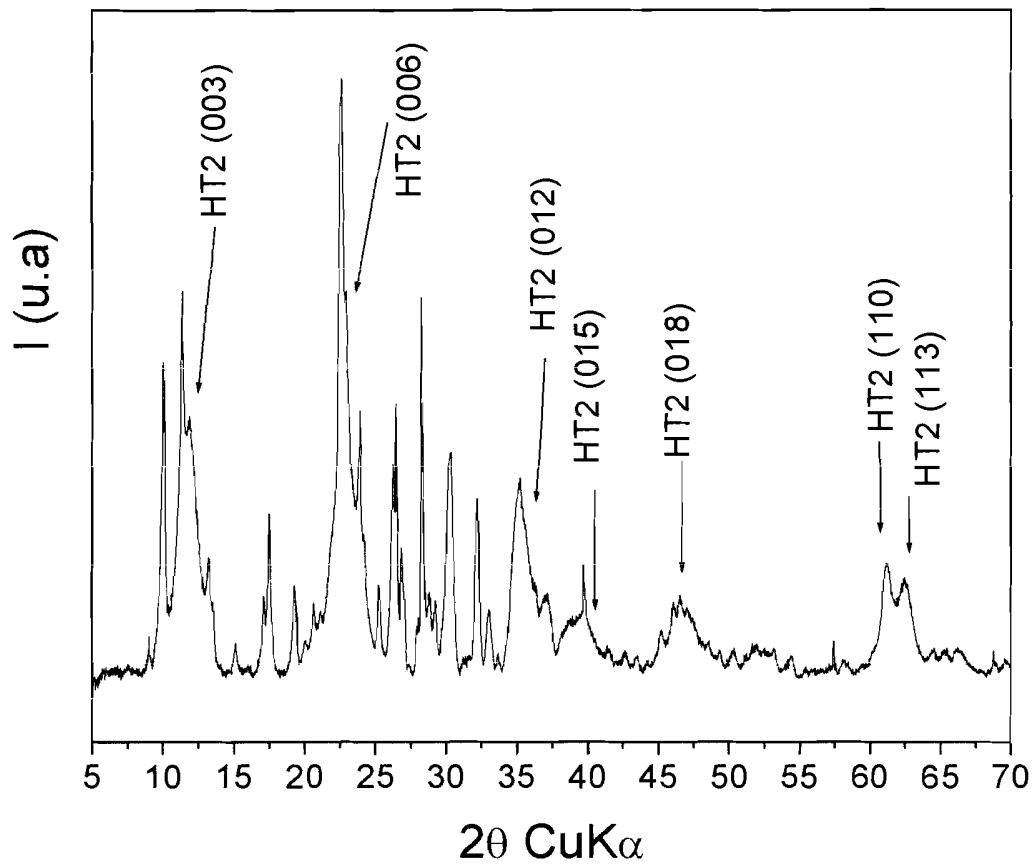


Figura 3

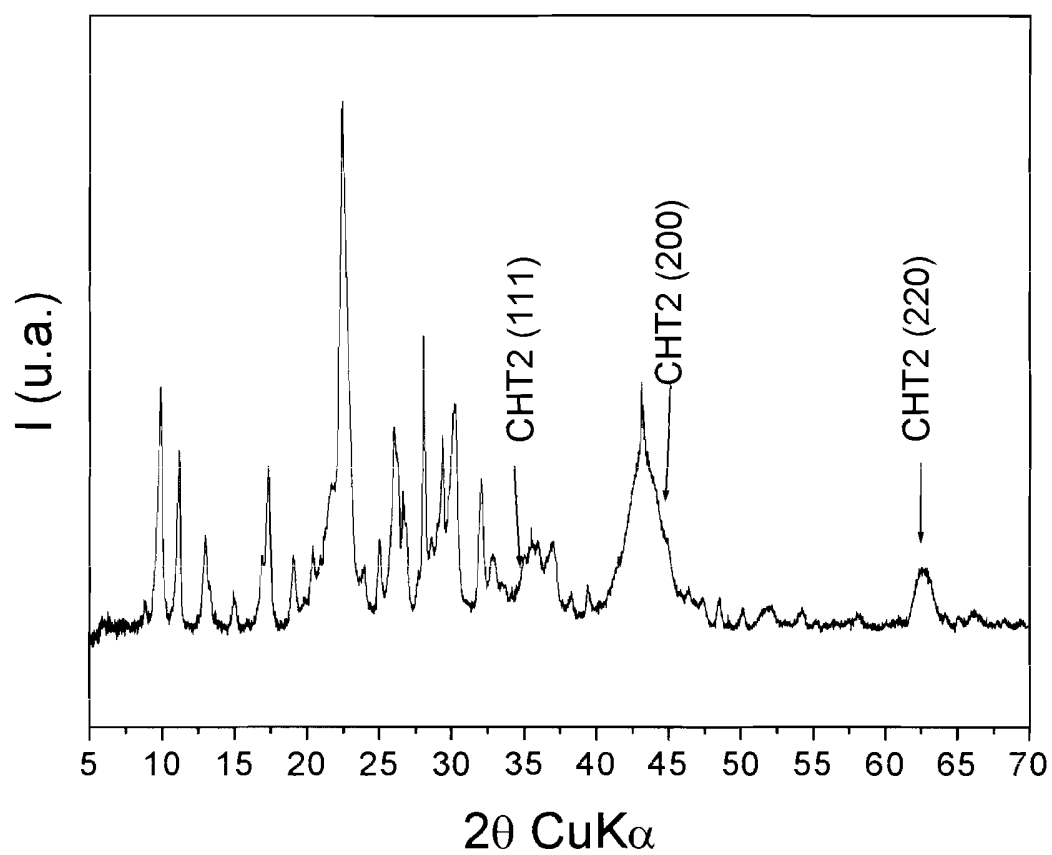


Figura 4