



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00571

(22) Data de depozit: 01.08.2012

(41) Data publicării cererii:
30.01.2013 BOPI nr. 1/2013

(71) Solicitant:
• ORBECI CRISTINA, STR. REPUBLICII
NR. 40, BL. V, SC. A, ET. 3, AP. 16, FIENI,
DB, RO;
• UNTEA ION, ALEEA CRICOVUL DULCE
NR. 3, BL. 15, SC. 2, ET. 2, AP. 30,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• NECHIFOR GHEORGHE,
ALEEA SLĂTIOARA NR.4, BL.C2, SC.2,
ET.1, AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:
• ORBECI CRISTINA, STR. REPUBLICII
NR. 40, BL. V, SC. A, ET. 3, AP. 16, FIENI,
DB, RO;
• UNTEA ION, ALEEA CRICOVUL DULCE
NR. 3, BL. 15, SC. 2, ET. 2, AP. 30,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• NECHIFOR GHEORGHE,
ALEEA SLĂTIOARA NR.4, BL.C2, SC.2,
ET.1, AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) SISTEM FOTOCATALITIC PENTRU EPURAREA AVANSATĂ
A APELOR REZIDUALE

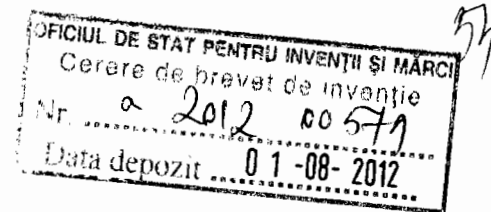
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui sistem fotocatalitic utilizat în tratarea apelor reziduale având conținut de compuși organici. Procedeu conform invenției constă din imersarea unui suport din fibră de sticlă de tip rețea stratificată, activat în prealabil cu o soluție de hidroxid de sodiu, într-o suspensie cu un raport masic de diluție de 1/10...1/30, formată din soluție de silicat de sodiu având un modul dioxid de siliciu/oxid de sodiu în intervalul 2,7...3,2, și o densitate de 1, 4088 g/cm³, în raport volumetric de diluție de 1/4...1/5, și pulbere cristalină de dioxid de titan cu o structură de tip anatase, având o lungime a benzii de

tranziție de 3,2 eV și o dimensiune a particulelor de 30...300 nm, după care membrana obținută este supusă unui tratament termic controlat de uscare la o temperatură de 105°C, timp de 1 h, și încălzire la o temperatură de 180°C, timp de 2 h, din care rezultă un sistem fotocatalitic cu flexibilitate moderată, care prezintă o activitate catalitică stabilă, și o eficiență de degradare avansată a compușilor organici de peste 80%.

Revendicări: 3
Figuri: 7





DESCRIEREA INVENȚIEI

SISTEM FOTOCATALITIC PENTRU EPURAREA AVANSATA A APELOR REZIDUALE

1. Domeniul tehnic in care poate fi aplicata inventia

Sistemul fotocatalitic propus largeste gama catalizatorilor utilizati in epurarea avansata a apelor reziduale si constituie o alternativa cu mari perspective de aplicare datorita eficientei ridicate in proces si simplitatii metodei de preparare. Prezenta inventie se refera la obtinerea unui nou fotocatalizator prin utilizarea fibrei de sticla ca material suport si a solutiei de silicat de sodiu ca liant pentru depunerea dioxidului de titan.

2. Prezentarea stadiului tehnicii

Procedeele de oxidare avansata (Advanced Oxidation Processes) sunt tehnologii a caror eficienta este recunoscuta pentru epurarea apelor reziduale care contin compusi organici nebiodegradabili sau greu biodegradabili si cu toxicitate ridicata. Procesele de oxidare avansata sunt: fotoliza, fotocataliza omogena si fotocataliza eterogena. Optimizarea proceselor de fotodegradare reprezinta un subiect intens studiat in cercetarea stiintifica si vizeaza obtinerea unor materiale cu proprietati caracteristice (cristalinitate, dimensiunea cristalitelor, suprafata specifica, defecte interstitiale sau de suprafata etc.) care sa confere sistemelor fotocatalitice urmatoarele avantaje: eficienta ridicata, timp indelungat de functionare, posibilitate de utilizare la scara industriala si obtinere la un pret de cost scazut.

Fotocataliza definita ca „tehnologie verde“, reprezinta una dintre principalele provocari in domeniul tratarii/decontaminarii aerului si apei. Principiul sau de baza consta in actiunea simultana a luminii și a unui catalizator (semiconductor), care permite distrugerea moleculelor de poluanți, fara a degrada mediul inconjurator. Catalizatorul cel mai des folosit este dioxidul de titan (TiO_2), care este non-toxic si eficient din punct de vedere economic. Din acest punct de vedere, fotocataliza este una dintre tehnologiile care respecta mediul.

Fotocataliza este o metoda promitatoare, putand fi astfel utilizata la fotodegradarea a diferiti compusi organici persistenti in apa si in aer. Principiul fotocatalizei consta in mineralizarea compusilor organici pana la CO_2 si H_2O , prin iradiere UV(VIS) in prezenta unui fotocatalizator sensibil la radiatii din acest domeniu.

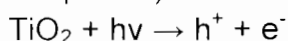
Fotocataliza face parte din categoria procedeeleor de oxidarea avansata care sunt utilizate pentru a distruge compusi toxici refractari la eliminarea din apele reziduale sau din apele naturale contaminate. Procesele fotocatalitice pot fi utilizate atat ca etape de pretratare (inainte de etapa biologica pentru transformarea contaminantilor rezistenti la biodegradare), precum si ca procese de post-tratare (pentru obtinerea unui efluent cu compozitie impusa la deversare in emisar, prin

normativele in vigoare). In ultimele decenii, interesul in utilizarea semiconductorilor in procese de fotocataliza a crescut in mod deosebit, atentia cercetatorilor indreptandu-se in urmatoarele directii: intelegerea mecanismelor de oxidare fotocatalitica in prezenta radiatiilor UV sau solare, in prezenta oxidantilor; obtinerea unor catalizatori cu o eficienta de fotooxidare ridicata; studiul comportarii unor contaminanti organici in conditii de oxidare fotocatalitica; optimizarea constructiei reactoarelor de oxidare (tipul de lampa utilizata, geometria reactorului, regimul de curgere).

Avantajele metodelor fotocatalitice fata de metodele clasice de epurare se pot incadra in urmatoarele situatii: transferul poluantului nu se face doar dintr-o faza in alta (ca de exemplu in cazul adsorbției pe carbune activ), ci are loc o transformare chimica a poluantului respectiv; se poate produce mineralizarea totala a compusului organic toxic; nu se genereaza namol, deci nu necesita costuri suplimentare pentru eliminare; se aplica la degradarea compusilor organici refractari, care nu pot fi indepartati prin metodele conventionale; degradarea compusilor refractari presupune fie mineralizarea completa a acestora, fie o etapa de pretratare, prin transformarea in compusi care pot fi eliminati prin metode conventionale (de exemplu epurare biologica); se pot aplica pentru tratarea contaminantilor prezenti in efluent in concentratii reduse (de ordinul ppb); nu se formeaza subprodusi sau acestia rezulta in cantitati reduse; sunt ideale pentru diminuarea prezentei compusilor formati in procesele conventionale; imbunatatesc calitatile organoleptice ale apei tratate in scopul potabilizarii; exista situatii in care consumul energetic este mai mic decat in alte procese (ca de exemplu in incinerare).

Schema simplificata a procesului de fotocataliza este prezentata in Figura 1. Particulele purtatoare de sarcini pozitive si negative se gasesc in banda de valenta, respectiv de conductie. In cele mai multe cazuri A (acceptorul de electroni) este oxigenul iar D (donorul de electroni) este apa. In acest caz $A^{\bullet-}$ este $O_2^{\bullet-}$ iar D^{\bullet} este HO^{\bullet} .

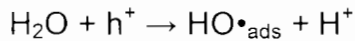
Iradierea cu fotoni ($h\nu$) care poseda o energie mai mare decat diferenta de energie dintre cele doua benzi (de valenta si de conductie) poate genera in interiorul semiconductorului perechi purtatoare de electroni (notate e^-) si goluri (notate h^+ , incarcate pozitiv):



Dupa ce purtatorii de sarcini ajung la suprafata fotocatalizatorului, acestia participa impreuna cu moleculele organice la reactii de oxido-reducere atunci cand potentialele redox ale donorului si acceptorului de electroni se afla in intervalul energetic corespunzator distantei dintre cele doua benzi. Totusi, inainte ca electronii si golurile sa ajunga la suprafata, exista o mare probabilitate ca acestia sa se recombine ceea ce determina o scadere a eficientei globale a procesului si la o ineficienta conversie fotochimica a luminii.

Pozitia benzilor energetice de valenta si de conductie determina, daca este termodinamic posibil, generarea de purtatori de sarcina intr-un anumit sistem redox. O caracteristica a semiconductorilor pe baza de oxizi metalici este aceea ca golurile

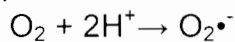
au un potential de oxidare ridicat ceea ce permite oxidarea moleculelor de apa cu formarea unui radical hidroxil conform reactiei:



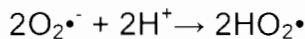
In continuare, acesti radicali reactioneaza cu molecule organice cu formarea unor compusi minerali simpli.

Oxidarea fotocatalitica prezinta o serie de dezavantaje, datorate in primul rand cantitatii mari de energie radianta pierduta in procesele nedorite de recombinare $e^- - \text{h}^+$, mecanismul ideal pentru speciile primare fiind deplasarea acestora catre suprafata si generarea altor specii reactive (radicali hidroxil, anioni ai radicalului superoxid). Procesului de recombinare actioneaza in detrimentul procesului fotocatalitic, energia fotonului fiind pierduta sub forma de caldura, iar eficienta globala a procesului (numar reactii chimice primare/foton absorbit) se reduce destul de mult.

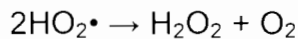
Una din modalitatile prin care acest inconvenient ar putea fi depasit consta in utilizarea unui acceptor de electroni eficient care sa fie capabil sa capteze electronii si sa inhibe procesul de recombinare. Dintre acestia, cel mai cunoscut si mai eficient acceptor de electroni este oxigenul care poate accepta electronii conform reactiei:



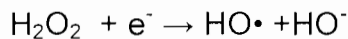
In medii acide (pH = 3) anionul radical superoxid este protonat cu formarea radicalului de hidroperoxid $\text{HO}_2\cdot$:



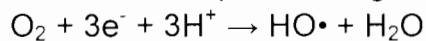
care prin descompunere genereaza peroxid de hidrogen:



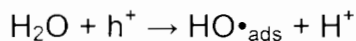
Reducerea fotocatalitica a H_2O_2 conduce la generarea radicalilor hidroxil:



In acest lant de reactii, o particula puternic reductoare (e^-) genereaza o particula puternic oxidanta ($\text{HO}\cdot$), marind viteza de descompunere prin intermediul agentului oxidant H_2O_2 . Pe de alta parte, peroxidul de hidrogen poate reactiona cu un gol si astfel viteza de descompunere a compusului organic este micorata. Oxigenul reactioneaza cu electronii formati in urma iradierii cu fotoni a semiconductorului dupa reactia globala:



Generarea de $\text{HO}\cdot$ se datoreaza si reactiei dintre moleculele de apa si goluri conform reactiei:



Consumul de fotoni pe mol de electroni generati si pe molecula de compus organic degradat sta la baza caracterizarii cantitative a procesului fotocatalitic. Eficienta procesului se datoreaza unei viteze mari de oxidare, datorita implicarii in degradarea compusilor organici a radicalilor generati in urma reactiilor descrise mai sus si in special a radicalilor $\text{HO}\cdot$ (viteza de reactie in cazul radicalilor $\text{HO}\cdot$ este de $10^6 - 10^{12}$ mai mare decat in cazul altor oxidanti, ca de exemplu O_3).

Procesele fotocatalitice nu pot fi aplicate pentru tratarea compusilor cu proprietati adsorbitive sau a celor care formeaza suspensii, care pot diminua eficienta

cuantica prin pierderea de energie radianta prin dispersie si/sau adsorbție competitivă. Cerintele asociate unei eficiente mari de degradare a compusilor organici din apele reziduale, corelate cu necesitatea simplificării metodologiei de lucru au impus ca cercetarea în vederea identificării de noi tehnici de lucru să se intensifice foarte mult în ultimul deceniu.

Utilizarea membranelor de micro și ultra filtrare în procesul de tratare a apei reprezintă o metodă modernă de producere a apei potabile precum și de epurare a apelor reziduale. Deoarece membranele clasice au anumite inconveniente referitoare la tendința de a pierde material și de trecere a substanțelor organice prin porii creați, recent s-a dezvoltat o nouă tehnică, cea a nanotehnologiilor care au un mare potențial în domeniul separărilor moleculare, oferind totodată materiale cu structura controlată. În acest sens, particulele nanometrice de dioxid de titan sunt fotocatalizatori eficienți, dar utilizarea dioxidului de titan de dimensiuni nano ca și fotocatalizator este dificilă datorită problemelor pe care le implică separarea și recuperarea sa.

Dezvoltarea unor noi tehnologii de realizare a unor materiale oxidice nanostructurate pe baza de TiO_2 constituie o tendință nouă a cercetării științifice. Aceasta se referă la obținerea unor nanomateriale cu TiO_2 prin oxidare anodică și senzitivizarea acestuia printr-o tehnică de oxidare catodică, pentru aplicații la realizarea dispozitivelor fotovoltaice cu eficiența crescută și integrarea acestora în tehnologia de realizare a celulelor solare pe substrat de siliciu. Semiconductorii nanostructurați, ansamblele (hibride) organice și anorganice prezintă oportunități noi pentru a proiecta a treia generație de dispozitive de conversie a energiei luminoase. De asemenea, un material oxidic cu mare potențial aplicativ în foarte multe domenii este TiO_2 , datorită rezistenței chimice sporite, fotostabilității și proprietăților ecologice ale acestuia. În literatura de specialitate, pentru sinteza filmelor nanostructurate de TiO_2 sunt raportate o serie de metode: metoda electrochimică (anodizarea unui film subțire de titan sau anodizarea foliei de titan); sinteza hidrotermală; metoda sol-gel. Frecvent, pentru îmbunătățirea performanțelor celulelor solare realizate pe TiO_2 nanoporos se adaugă substanțe senzitivizante. Metodele practicate frecvent pentru sinteza TiO_2 sunt: metoda sol-gel, sinteza hidrotermală clasică sau în câmp de microunde asistat ultrasonic. După sinteza, aceste materiale pot fi utilizate în diverse domenii, precum: decontaminarea aerului - nanocristale de TiO_2 nedopate și dopate; în medicină, protector asupra sistemului imunitar al celulelor hepatice - biomateriale pe baza de ciclodextrine și lipozomi conjugate cu TiO_2 dopat sau nedopat; pentru potabilizarea apei - compozite pe baza de zeoliti naturali funcționalizați cu TiO_2 dopat sau nedopat.

Pentru a fi utilizați în fotocataliză, semiconductorii trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să fie stabili, ieftini și netoxici; să rămână nemodificați calitativ și cantitativ, la sfârșitul procesului; să formeze perechii electron/gol, prin absorbția fotonilor cu o energie mai mare sau egală cu energia necesară migrării unui electron din banda de valență în banda de conducție; energia fotonului să nu fie înmagazinată în produsii finali.

Cel mai important criteriu pe care trebuie sa-l respecte un bun semiconductor pentru a putea degrada un compus organic prin procese fotocatalitice este ca potentialul redox al cuplului $H_2O/HO\cdot$ sa fie in domeniul energetic corespunzator celor doua benzi. Materialele care indeplinesc aceasta conditie sunt TiO_2 ($E_g = 3,2$ eV), WO_3 ($E_g = 2,8$ eV), $SrTiO_3$ ($E_g = 3,2$ eV), $\alpha-Fe_2O_3$ ($E_g = 3,1$ eV), ZnO ($E_g = 3,2$ eV) si ZnS ($E_g = 3,2$ eV).

Din aceste considerente, semiconductorii utilizati in fotocataliza pot fi oxizi, sulfuri, selenuri, fosfuri metalice. Capacitatea unui semiconductor de a transfera electroni fotoindusi catre o particula adsorbita este guvernata de pozitia benzii de energie a semiconductorului si de potentialul redox al adsorbantilor. Activarea reciproca a semiconductorilor in "tandemuri" depinde de asemenea de lungimea si pozitionarea benzilor interzise.

Dioxidul de titan este cel mai utilizat fotocatalizator, datorita multiplelor avantaje pe care le detine: este inert chimic si biologic, stabil la fotocoroziune si coroziune chimica, poate lucra intr-un domeniu larg de pH.

Dioxidul de titan exista in urmatoarele forme cristalografice metastabile: anatas, rutil si brukit. Brukitul exista foarte rar, in comparatie cu anatasul si rutilul si spre deosebire de acestea, el nu prezinta nici activitate fotocatalitica. Anatasul este mai fotoreactiv decat rutilul avand o latime a benzii de tranzitie de 3,2 eV, fata rutil care are o banda de tranzitie de 3 eV. Latimea benzii determina valoarea lungimii de unda a luminii care poate fi absorbita de semiconductor. Astfel, pentru inducerea reactiilor fotocatalitice, dioxidul de titan poate absorbi numai radiatii din domeniul ultraviolet cu lungimi de unda mai mici de 413 nm pentru rutil sau 388 nm pentru anatas.

Dimensiunile particulelor de TiO_2 se afla in intervalul 30 – 300 nm, dimensiuni care impun costuri mari atat pentru echipamentele de separare cat si pentru operarea si intretinerea acestora. Aceasta etapa costisitoare poate fi evitata prin utilizarea reactoarelor cu catalizator in strat fluidizat sau in strat fix, in masura in care activitatea catalizatorului nu este puternic diminuata in noile conditii (prin reducerea eficientei transferului de masa).

Dioxidul de titan poate fi folosit sub forma de suspensie sau fixat pe un suport. Avantajul utilizarii sub forma de particule fin dispersate este acela al unei suprafete mari de contact si deci a unui bun transfer de masa. In acelasi timp inasa, aceasta forma prezinta si marele dezavantaj al unei viteze de sedimentare foarte reduse care face ca indepartarea sa din sistemul catalizator-apa epurata sa fie foarte dificila. Din acest motiv separarea trebuie facuta prin retinerea dioxidului de titan pe filtre foarte fine. In conditiile in care dioxidul de titan este depus pe un suport se elimina necesitatea gasirii unor metode eficiente de separare a fotocatalizatorului la sfarsitul procesului. Cercetarile efectuate pana in prezent au fost axate pe urmatoarele aspecte: determinarea formei optime a membranei, pentru a asigura un bun transfer masic si pentru a permite penetrarea radiatiei UV; perfectionarea metodei de aplicare a TiO_2 pe suport pentru a sustine activitatea catalitica si pentru a prezenta

rezistentă la eroziune; proiectarea, construirea și evaluarea unei instalații la scară pilot.

Fixarea pe un suport a catalizatorului de dioxid de titan prezintă aceeași problemă din punct de vedere al accesului golurilor la suprafață. În cazul în care stratul de dioxid de titan este foarte subțire (particule de dimensiuni foarte mici) numai o parte din lumina incidentă va fi absorbită.

Penetrarea luminii la suprafața particulelor depinde de caracteristicile sistemului fază lichidă – catalizator: concentrația suspensiei în TiO_2 , respectiv gradul de acoperire a suportului; diametrul particulelor de TiO_2 . Cu cât dimensiunile particulelor de fotocatalizator sunt mai mici și concentrația lor este mai mare, deci, distanța de penetrare a radiației va fi diminuată datorită dispersiei. Astfel, pentru a înregistra o eficiență ridicată de degradare pentru un sistem catalizator în suspensie – apă poluată, raportul între volumul suspensiei și suprafața sursei de lumină nu trebuie să fie mare, astfel încât distanța pe care trebuie să o parcurgă radiația luminoasă până la particule să fie mică.

Utilizarea filmelor subțiri de TiO_2 în procesele de degradare a poluanților din apele uzate este o direcție nouă de cercetare, însă reprezintă o cale de asigurare a implementării rezultatelor în procesele industriale. Aplicațiile fotocatalitice ale TiO_2 în depoluarea apelor uzate care conțin coloranți și metale grele sunt relativ noi și ele sunt bazate pe combinarea proprietăților optice, chimice și electrice ale fotocatalizatorului. Activitatea TiO_2 atât în domeniul ultraviolet cât și vizibil depinde atât de prezența diverselor adaosuri cât și de metoda de preparare. Reproducibilitatea și stabilitatea fotocatalizatorilor obținuți prin diverse metode sunt elemente de bază în aplicarea degradării fotocatalitice a compusilor organici la scară industrială.

3. Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolvă invenția

Deși au fost studiate și elaborate un număr mare de procedee de epurare a apelor reziduale cu conținut de compuși organici, puține dintre acestea și-au găsit aplicații practice, fiind ori foarte costisitoare, ori ineficiente. În cadrul proceselor de degradare avansată a compusilor organici din ape uzate se utilizează o serie de agenți oxidanți care ajută la eliminarea diferiților poluanți anorganici sau organici. Scopul oxidării este de a converti compusul chimic nedorit în alți compuși mai puțin nocivi.

Procesele fotocatalitice care decurg în prezența pulberilor de dioxid de titan prezintă câteva limitări practice legate de separarea nanoparticulelor de TiO_2 . Acest neajuns se înlătură prin imobilizarea pulberilor de dioxid de titan sub formă de straturi subțiri. De aceea, investigațiile experimentale din ultimii ani sunt orientate către utilizarea filmelor subțiri în locul pulberilor. Acest proces face posibilă utilizarea fotocatalizei eterogene la nivel industrial eliminând principalele probleme datorate pulberilor: necesitatea etapei de filtrare, utilizarea unui sistem în curgere continuă, aglomerarea particulelor de catalizator în special la concentrații mari. Eficiența acestor procese este mai mică decât în cazul utilizării pulberilor, astfel ca se impune

gasirea unor conditii optime in care eficienta fotodegradarii sa faca posibila aplicarea acestor procese la nivel industrial.

Ca urmare, sistemul fotocatalitic conform inventiei, inlatura aceste neajunsuri si conduce la obtinerea unei eficiente ridicate in epurarea apelor reziduale.

Utilizarea materialelor nanostructurate in practica curenta impune existenta unor caracteristici esentiale pentru sporirea eficientei utilizarii lor. Astfel, pentru ca nanoparticulele sa poata avea o eficienta ridicata in practica trebuie sa poseze urmatoarele caracteristici: puritate inalta si compozitii chimice unitare; marimea nanoparticulelor trebuie sa se inscrie intr-o distributie uniforma ingusta si sa fie controlabila; forma si morfologia nanoparticulelor trebuie sa fie identice. In practica este destul de dificil de obtinut nanoparticule care sa intruneasca toate aceste caracteristici, de aceea atentia lumii stiintifice este continuu indreptata spre gasirea de noi metode de sinteza care sa asigure o uniformizare cat mai inalta a proprietatilor acestora.

Proprietatile fotocatalitice ale sistemului fotocatalitic propus si anume, abilitatea de a oxida si de a degrada materialele organice isi au originea in producerea de radicali hidroxil si de superoxizi de catre golurile si electronii generati sub actiunea unei radiatii luminoase cu lungime de unda corespunzatoare. In cazul explicarii proprietatilor de hidrofilicitate, electronii si golurile fotogenerate joaca rolul de baza, insa acestia reactioneaza in mod diferit.

Procesele fotocatalitice se bazeaza pe formarea speciilor oxidante ca urmare a iradierii unui catalizator realizat dintr-un material semiconductor (dioxid de titan) cu radiatiei UV. Cand catalizatorul este iradiat de catre fotoni de o energie ($h\nu$) cel putin egala cu energia de banda a semiconductorului, electronii sunt transferati de la banda de valenta in banda de conductie. In consecinta, apar purtatorii de sarcina, golurile pozitive in banda de valenta si electronii in banda de conductie. Acesti purtatori de sarcina se pot recombina cu eliberare de caldura sau pot fi implicati in reactii de oxido-reducere cu mineralizarea compusilor organici adsorbiti pe suprafata catalizatorului. Reactiile fotoinduse de oxidare (cu donare de electroni) si de reducere (cu acceptare de electroni) au loc in banda de valenta, respectiv in banda de conductie.

In timpul desfasurarii procesului catalitic, la suprafata catalizatorului au loc mai multe reactii simultane, iar viteza aparenta de reactie este dominata de cinetica reactiei de la suprafata, de cinetica transportului prin film sau de o combinatie a acestora. Viteza reactiei fotocatalitice in prezenta suspensiei de dioxid de titan uniform distribuita este controlata de viteza reactiei la suprafata catalizatorului. In cazul depunerii pe suport a catalizatorului cinetica procesului este influentata de transportul de masa.

Factorii care influenteaza comportarea catalizatorului de dioxid de titan sunt numerosi: structura (cristalina/amorfa; rutil/anatas/brucit; anatasul este mult mai activ din punct de vedere fotocatalitic decat rutilul care are o viteza de recombinarea a golurilor cu electronii mai mare); dimensiunea particulelor si proprietatile suprafetei (inclusiv densitatea gruparilor hidroxil la suprafata); modul de preparare (reactivii

folositi, tehnica utilizata, folosirea etapei de deshidratare termica, adaosul de aditivi; decaparea chimica si tensiunile mecanice; doparea cu metale tranzitionale sau ioni alcalini).

Folosirea TiO_2 sub forma de nanoparticule a permis obtinerea unei activitati fotocatalitice mari, unei bune adeziuni a semiconductorului pe structura de baza (suport) la acoperirea acestuia si a unei activitati fotocatalitice care ramane constanta in timp. In plus, dispunerea catalizatorului sub forma de retele si nu sub forma de discuri plate contribuie foarte mult la marirea suprafetei de contact, cu efecte pozitive asupra eficientei globale a procesului.

Desi TiO_2 nu poate absorbi decat radiatii sub 400 nm are avantajul de a nu se solubiliza in solutii slab acide sau bazice (spre deosebire de ZnO), de a fi stabil si de a nu prezenta fenomene de fotocoroziiune sub iluminare continua.

Conform inventiei, imobilizarea componentei catalitice active (tip TiO_2 anatas) pe suport de fibra de sticla cu liant (solutie de silicat de sodiu) constituie o alternativa viabila, iar combinarea acestui sistem fotocatalitic si cu utilizarea radiatiilor UV reprezinta o tehnica de perspectiva.

Activitatea TiO_2 atat in domeniul ultraviolet cat si in domeniul vizibil depinde atat de prezenta diverselor adaosuri cat si de metoda de preparare. Reproducibilitatea si stabilitatea fotocatalizatorilor obtinuti prin diverse metode sunt elemente de baza in aplicarea proceselor de oxidare fotocatalitica a compusilor organici la scara industriala.

Nefiind poros, TiO_2 presupune adsorbti reduse ale poluantilor, in special pentru compusii organici nepolari datorita suprafetei sale polare. Pentru a imbunatati eficienta procesului, TiO_2 se poate depune pe materiale adsorbante sau poate fi amestecat cu acestea la rapoarte care sa conduca la obtinerea unei suprafete maxime de contact. Experimentele efectuate in prezenta unor materiale adsorbante ca zeoliti, argile si carbune activ au pus in evidenta o intensificare a procesului de degradare fotocatalitica in sisteme diluate de poluanti organici. Acest fenomen a fost explicat printr-un efect sinergetic care apare ca urmare a imobilizarii moleculelor la suprafata adsorbanta si migrarea acestora la suprafata catalizatorului sau prin degradarea speciilor organice adsorbite la suprafata adsorbantului ca urmare a prezentei speciilor reactive generate de TiO_2 .

Imbunatatirea performantelor poate fi atribuita suprafetei mari a adsorbantului obtinut, tipurilor de cristale si marimii particulelor de TiO_2 depus. Acesti catalizatori au urmatoarele caracteristici comune: suprafata catalizatorului depus pe materiale adsorbante este mai mare comparativ cu cea a TiO_2 simplu ($300-600\text{ m}^2/\text{g}$ fata de $50\text{ m}^2/\text{g}$); performante de oxidare fotocatalitica mult mai mari decat in cazul TiO_2 simplu ($50 - 100\%$); se pot depune cantitati mult mai mari de TiO_2 ($50 - 60\%$).

Exista doua modalitati de obtinere a catalizatorilor de TiO_2 depusi pe suport:

1. din pulbere de TiO_2 obtinuta separat: in acest caz, cea mai frecventa metoda este cea prin care se contacteaza suspensia apoasa de TiO_2 cu materialul suport (sub forma de pulbere fina), faza solida se separa prin filtrare si se usuca la cald. Ulterior solidul obtinut se spala, se usuca si in final este calcinat la o anumita

temperatura. Metoda este relativ simpla si ieftina. Intre pulberea de TiO_2 si suport se pot forma uneori legaturi de natura electrostatica. Dintre materialele folosite drept suport pot fi utilizate sticla, metalele si aliajele, bumbacul, polietilena, polivinilacetatul.

2. prin sinteza catalizatorului in prezenta suportului (in situ): formarea TiO_2 in acest caz poate avea loc ca urmare a mai multor transformari fizice si chimice ale unei sari de titan (de obicei un alcoxid) intr-un anumit solvent in conditii acido-bazice controlate.

Scopul acestor metode este de a produce suprafete catalitice active, stabile, usor si ieftin de fabricat. Interesul actual se indreapta spre gasirea unor suporturi organice care sa permita fabricarea unor materiale plastice sau membrane active flexibile. In acest caz insa temperatura de tratare este limitata, iar in timpul functionarii reactorului fotocatalitic suportul se poate degrada la iradiere. In acest sens este necesara dezvoltarea unor tehnici de sinteza sol-gel la temperaturi joase si formarea TiO_2 cristalizat la temperaturi nu foarte mari. Una din aceste metode este sinterizarea la rece prin care, asupra catalizatorului se aplica o presiune la temperatura camerei astfel incat cristalele sa fuzioneze.

In cazul fotocatalizatorilor depusi pe suport trebuie avute in vedere urmatoarele aspecte:

- suprafata care vine in contact cu faza lichida cu toate ca este mult mai mica decat in cazul fotocatalizatorilor in suspensie trebuie sa asigure viteze de reactie rezonabile;
- suportul pe care este depus catalizatorul trebuie sa fie inert din punct de vedere fotochimic;
- suportul trebuie sa asigure o aderenta buna a TiO_2 ; aceasta conditie este de mare importanta in epurarea apelor pentru ca abraziunea poate crea probleme importante;
- suportul trebuie sa aiba efecte benefice asupra catalizatorului sau cel mult sa produca o diminuare cat mai mica a activitatii catalizatorului.

Materialele suport pe care este depus TiO_2 au in general structura poroasa ceea ce permite ca pe langa reactiile redox sa se desfasoare si procese de filtrare. Avantajele acestora sunt legate de transportul convectiv al reactantilor catre membrana cu TiO_2 , importante in medii diluate unde difuzia reactantilor limiteaza viteza globala a procesului, reactiile de oxidare au loc atat la suprafata cat si in interiorul masei poroase de fotocatalizator si exista posibilitatea de a obtine un permeat oxidat dupa numai o trecere prin membrana de TiO_2 . Nu trebuie pierduta din vedere nici posibilitatea selectivitatii in functie de marimea porilor membranei pentru reactantii sau produsii implicati.

Pornind de la aceste considerente, sistemul fotocatalitic propus prin aceasta inventie, ofera noi oportunitati de realizare a unui fotocatalizator necesar operarii tehnologice impuse la epurarea avansata a apele reziduale.

4. Expunerea inventiei

Prezenta inventie se refera la un nou sistem fotocatalitic pentru epurarea avansata a apelor reziduale cu continut de compusi organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili, caracterizat prin aceea ca realizarea sa se efectueaza printr-un procedeu simplu, economic si eficient.

5. Indicarea modului in care inventia poate fi exploatarea industrial

Prin utilizarea sistemului fotocatalitic conform inventiei se poate realiza o degradare a compusilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din ape reziduale, in mod eficient, nefiind necesara separarea si recuperarea catalizatorului din efluent, respectiv la pret de cost scazut.

6. Prezentarea avantajelor inventiei in raport cu stadiul tehnicii

Optimizarea proceselor de fotodegradare reprezinta un subiect de mare interes, avand in vedere impactul generat de apele reziduale cu continut de compusi organici asupra mediului inconjurator.

Pentru elaborarea prezentei inventii s-au evaluat posibilitatile de utilizare a numeroase sisteme fotocatalitice tinand cont de riscurile incompatibilitatii intre mediul de lucru si acestea, cat si de impactul produselor rezultate in urma degradarii oxidative, asupra mediului inconjurator.

Utilizarea noului sistem fotocatalitic este o solutie tehnica de mare perspectiva. Prin aceasta se asigura un bun control al procesului de oxidare, o durata marita de utilizare prin posibilitatea folosirii repetitive a sistemului fotocatalitic timp indelungat, o eficienta ridicata in degradarea compusilor organici greu biodegradabili sau nebiodegradabili din apele reziduale si posibilitatea aplicarii procedurii la scara industriala la un pret de cost scazut.

Ca urmare, sistemul fotocatalitic propus este eficient in special datorita componentei catalitice (TiO_2) imobilizate pe materialul suport (fibra de sticla tip retea stratificata) cu ajutorul unui liant (solutie de silicat de sodiu). Degradarea compusilor organici se poate realiza cu o eficienta mare (peste 80%) la timpi de operare scazuti, (10-15 minute).

Sistemul fotocatalitic conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje: utilizarea unei metode simple de preparare care asigura si o buna adeziune a particulelor de TiO_2 , acestea nedetasandu-se in mediul de reactie ceea ce permite operarea continua a instalatiei; asigura caracteristici fizico-mecanice si activitate fotocatalitica o perioada mare de timp.

7. Prezentarea detaliata a obiectului inventiei

Prezenta inventie se refera la un sistem fotocatalitic utilizat in procese de oxidare avansata a compusilor organici din ape reziduale. Procedeele de tip AOP pot realiza mineralizarea completa a compusilor organici sau o mineralizare partiala, cand rezulta intermediari de oxidare cu caracter biodegradabil. Realizarea de progrese in dezvoltarea de materiale fotocatalitice cu costuri acceptabile precum si

in dezvoltarea de procese bazate pe aceste materiale capabile sa epureze volume/debite mari de ape uzate este esentiala pentru implementarea proceselor de oxidare avansata la scara larga.

Suportul membranelor trebuie sa indeplineasca urmatoarele cerinte minimale:

- Sa aiba o rezistenta mecanica si o rigiditate suficienta pentru a putea fi formatat ca structura cilindrica si utilizat o perioada mare de timp in bune conditii in reactorul foto-catalitic tubular;
- Sa aiba o stabilitate chimica foarte mare in conditiile operarii in solutii apoase la valori variabile de pH si in special intr-un mediu cu un potential oxidant foarte ridicat, specific proceselor de oxidare avansata in care sunt generati radicali HO \cdot ;
- Sa permita trecerea cel putin partiala a radiatiilor UV pentru ca acestea sa actioneze eficient in intregul volum al reactorului;
- Sa asigure o buna aderenta si o dispersie uniforma a particulelor de TiO $_2$;
- Sa fie un produs comercial si cu un pret relativ scazut.

Conform inventiei, procedeul propus vizeaza inlocuirea sistemului catalitic clasic cu un sistem fotocatalitic tip TiO $_2$ depus pe suport inert (fibra de sticla). Sistemul fotocatalitic propus prin aceasta inventie este constituit dintr-o tesatura de fibra de sticla tip retea stratificata formatata cilindric, care se amplaseaza in interiorul reactorului fotocatalitic prevazut cu o lampa cu vapori de mercur pentru generarea radiatiilor UV pozitionata central si axial fata de reactor si sistemul fotocatalitic.

Exemple de realizare a inventiei:

Pentru obtinerea sistemului fotocatalitic (tip TiO $_2$ /suport inert) trebuie avute in vedere urmatoarele etape: selectarea suportului inert; selectarea sursei de TiO $_2$; selectarea liantului care sa asigure aderenta TiO $_2$ pe suportul inert; stabilirea procedeului de obtinere a sistemului fotocatalitic si determinarea conditiilor optime de preparare

Tinand cont de aceste cerinte, sistemul fotocatalitic conform inventiei vizeaza utilizarea unui suport inert tip fibra de sticla, care prezinta un real potential de aplicare in domeniul membranelor fotocatalitice. Este de precizat faptul ca in literatura de specialitate sunt foarte putine date privind obtinerea membranelor fotocatalitice pe baza de fibra de sticla, acesta fiind considerat un domeniu relativ nou si de mare perspectiva. Ca produs comercial, fibra de sticla se poate gasi in mai multe variante, cele mai semnificative fiind de tip plasa, de tip tesatura si de tip retea stratificata (Fig. 2 - 4).

Fibra de sticla de tip plasa (Fig. 2) prezinta o fractie de goluri foarte mare si permite cu usurinta trecerea radiatiilor UV, dar prezinta inconvenientul ca suprafata de depunere a TiO $_2$ este foarte mica si ca urmare este de asteptat ca eficienta procesului foto-catalitic sa fie scazuta.

Fibra de sticla de tip tesatura (Fig. 3) are o suprafata de depunere a TiO $_2$ foarte mare, in acelasi timp dar prezinta inconvenientul ca fractia de goluri este foarte mica si ca urmare, trecerea radiatiilor UV este in mare parte obturata.

Fibra de sticla de tip retea stratificata (Fig. 4) prezinta atat o suprafata de depunere a TiO_2 mare cat si o fractie de goluri suficienta ca sa permita trecerea radiatiilor UV, argumente pentru care acest tip de fibra de sticla a fost selectat ca potential suport pentru TiO_2 . Pentru obtinerea sistemului fotocatalitic conform inventiei de utilizeaza fibra de sticla tip E (densitate 300 g/m^2 , diametrul firului $12 \mu\text{m}$, agent de cuplare fire-silan) sau similar.

In ceea ce priveste sursa potentiala de TiO_2 , datele de literatura indica aproape exclusiv utilizarea unor precursori de tip compusi chimici organici sau anorganici ai titanului, natura si modul de utilizare a acestora fiind corelate cu metoda aleasa pentru depunere. Procedeele de depunere sunt foarte variate (tehnici de pulverizare reactive si nonreactive, depunere chimica din faza de vapori, precum si un numar de metode ce implica cresterea din solutii chimice). Tehnicile care permit controlul riguros al proprietatilor materialului sunt in general tehnici bazate pe procese fizice (in camp electric, magnetic, in plasma, cu sau fara vid, etc.), deosebit de scumpe, fapt care se reflecta si in pretul produsului final. Aceste tehnici sunt limitate (atunci cand se pune problema ariei geometrice acoperite) de dimensiunile spatiului de depunere. De aceea alegerea tehnicii de depunere trebuie sa reprezinte un compromis intre caracteristicile (proprietatile) materialului nano- sau mezo-structurat, cerintele tehnologice, nevoile aplicative si costurile de infrastructura si de produs. Din motive de pret de cost si pentru simplificarea metodei de depunere am ales pentru studiul experimental, utilizarea directa a TiO_2 , pulbere cristalina de dimensiuni nanometrice (tip Degussa, Fluka sau similar).

Cea mai importanta problema in elaborarea sistemelor fotocatalitice este asigurarea aderenței TiO_2 pe suportul membranelor simultan cu asigurarea unei foarte bune dispersii pe suprafata materialului. Tinand cont de natura suportului membranelor (fibra de sticla) si a componentei fotocatalitice (TiO_2 , pulbere cristalina) am optat pentru utilizarea ca liant a silicatului de sodiu solutie. Ideea folosirii silicatului de sodiu solutie ca liant deriva din faptul ca acesta este compatibil atat cu suportul din fibra de sticla cat si cu dioxidul de titan in sensul ca silicatul de sodiu poate da interactii cu fibra de sticla (solubilizare partiala si recristalizare prin tratament termic) si cu TiO_2 (formarea unei suspensii de TiO_2 in stare hidratata care, prin tratament termic poate interactiona partial cu silicatul de sodiu in mediu bazic cu formare de oxizi mixti de tip $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$).

Elaborarea metodei de obtinere a sistemului fotocatalitic a avut in vedere faptul ca trebuie sa respecte urmatoarele cerinte:

- depunere uniforma a TiO_2 ;
- aderența a TiO_2 pe suportul din fibra de sticla suficienta pentru a asigura stabilitatea acesteia la contactari repetate cu solutii apoase;
- rigidizare a membranei suficient de mare pentru prelucrare in forma cilindrica (impusa de tipul reactorului foto-catalitic) dar si conservarea partiala a flexibilitatii, specifica fibrelor de sticla;

- activitate fotocatalitica pronuntata, asociata cu forma anatas a TiO_2 , cu dimensiunea cristallitelor in domeniul nanometric si cu un grad mare de dispersie a acestora.

In obtinerea sistemului fotocatalitic de tip TiO_2 /suport inert din fibra de sticla trebuie sa fie cuantificati urmasorii factori de influenta:

- Concentratia solutiei de silicat de sodiu sau gradul de dilutie a acesteia;
- Concentratia TiO_2 sau raportul masic TiO_2 /solutie de silicat de sodiu;
- Modul de contactare suport de fibra de sticla – suspensie de TiO_2 in solutie de silicat de sodiu;
- Regimul de tratament termic in vederea formatarii finale a membranei foto-catalitice.

Pentru realizarea sistemului fotocatalitic se utilizeaza o solutie de silicat de sodiu de tip SD, cu urmatoarele caracteristici:

- Modul $SiO_2/Na_2O = 2,7 - 3,2$
- Densitate: $1,4088 \text{ g/cm}^3$

In ceea ce priveste concentratia solutiei de silicat de sodiu, aceasta joaca un rol determinant in formatarea membranei in sensul ca, o concentratie ridicata a silicatlui de sodiu determina o rigidizare excesiva a membranei, care devine casanta (se sfarma cu usurinta la socuri mecanice) si nu poate fi utilizata in reactorul foto-catalitic. Din acest motiv, solutia de silicat de sodiu se dilueaza cu apa distilata in diverse rapoarte volumetrice si anume: 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 si 1/5, obtinandu-se solutiile codificate: $S_{1/1}$, $S_{1/2}$, $S_{1/3}$, $S_{1/4}$ si $S_{1/5}$ (tabelul 1).

Continutul de TiO_2 din suspensie poate determina cantitatea de TiO_2 si gradul de dispersie a TiO_2 depe suportul de fibra de sticla. Ca urmare, solutiile diluate de silicat de sodiu se utilizeaza pentru prepararea suspensiilor de TiO_2 - solutie de silicat de sodiu in diverse rapoarte masice, respectiv: 1/10, 1/20 si 1/30, codificate $S_{1/x}T_{1/y}$ conform datelor din tabelul 1.

Tabelul 1. Obtinere si codificare suspensii TiO_2 - solutie de silicat de sodiu

Dilutie (v/v) solutie silicat de sodiu	Raport masic (g/g): TiO_2 - Solutie de silicat de sodiu		
	1/10	1/20	1/30
1/1	$S_{1/1}T_{1/10}$	$S_{1/1}T_{1/20}$	$S_{1/1}T_{1/30}$
1/2	$S_{1/2}T_{1/10}$	$S_{1/2}T_{1/20}$	$S_{1/2}T_{1/30}$
1/3	$S_{1/3}T_{1/10}$	$S_{1/3}T_{1/20}$	$S_{1/3}T_{1/30}$
1/4	$S_{1/4}T_{1/10}$	$S_{1/4}T_{1/20}$	$S_{1/4}T_{1/30}$
1/5	$S_{1/5}T_{1/10}$	$S_{1/5}T_{1/20}$	$S_{1/5}T_{1/30}$

Conditile optime de preparare a sistemului fotocatalitic sunt:

- solutie de silicat de sodiu diluata in raport volumetric minim de 1/4 si maxim de 1/5;

- Formare unei suspensii TiO_2 - solutie de silicat de sodiu in raport masic de 1/10;
- Tratament termic controlat, in doua etape: uscare la 105°C timp de 1 h si incalzire la 180°C timp de 2 h.

In figurile 5 si 6 sunt prezentate suportul din fibra de sticla si sistemul fotocatalitic obtinut la depunerea TiO_2 prin metoda impregnarii cu suspensii TiO_2 -solutie de silicat de sodiu.

Tehnica experimentală a urmărit elaborarea unei rețete/metode de obținere a unui nou sistem fotocatalitic de tip TiO_2 /suport inert din fibra de sticla printr-un procedeu simplu, accesibil și eficient, utilizabil în epurarea avansată a apelor reziduale.

În general, în cazul procedeelor fotocatalitice clasice (în care se utilizează TiO_2 în suspensie sau depus pe suporturi granulare), eficiența de oxidare este mai scăzută, timpul necesar mineralizării complete a substratului organic fiind de ordinul 2-4 ore.

Sistemul fotocatalitic conform invenției asigură o eficiență foarte mare, mineralizarea completă a substratului organic fiind posibilă într-un timp relativ scurt, respectiv 60 de minute, datorită numărului mare de radicali hidroxil generați în mediul de reacție prin efectul fotocatalitic al TiO_2 depus pe suportul de fibra de sticla în prezența radiațiilor UV.

Utilizarea în reactoarele fotocatalitice a sistemului fotocatalitic funcționalizat prin depunerea TiO_2 pe suport din fibra de sticla permite operarea continuă a instalației, în regim staționar, nefiind necesară separarea și recuperarea catalizatorului din efluent, acesta fiind unul din avantajele esențiale ale acestui procedeu comparativ cu alte tehnici consacrate.

Sistemul fotocatalitic se introduce într-un reactor de laborator pentru oxidare fotocatalitică cu recirculare continuă (fig.7).

Reactorul fotocatalitic este de formă cilindrică și are un spațiu de reacție înelar cu volumul util de 1,5 L și diametrul interior 82 mm. Sistemul fotocatalitic are caracteristicile prezentate anterior și este poziționat în reactorul fotocatalitic central și coaxial. Generatorul de radiații UV este o lampă de cuarț cu vapori de Hg de presiune înaltă. Lampă UV are o putere nominală de 120 W și este introdusă într-un tub de cuarț cu diametrul exterior de 34 mm și care este poziționat central și coaxial cu reactorul și plasa metalică de oțel. Astfel, distanța intertubulară dintre diametrul exterior al tubului de cuarț și diametrul interior al reactorului foto-catalitic (lungimea de iradiere utilă) este de 24 mm. Volumul total de soluție utilizată a fost de 4 L iar debitul de recirculare a soluției de 1,5 L/min.

O caracteristică foarte importantă a sistemului fotocatalitic de tip TiO_2 /suport fibra de sticla este stabilitatea activității catalitice, adică menținerea la un nivel corespunzător a activității catalitice o perioadă cât mai mare de timp.

Procedeu propus conform invenției conduce la obținerea unor rezultate remarcabile, atât în ceea ce privește caracteristicile fizico-mecanice cât și cele de activitate fotocatalitică.

8. Revendicari

Sistem fotocatalitic pentru epurarea avansata a apelor reziduale obtinut prin imersarea suportului din fibra de sticla tip retea stratificata in suspensie formata din solutie de silicat de sodiu si pulbere fina de TiO_2 , caracterizat prin aceea ca activitatea fotocatalitica a membranei tip TiO_2 /suport de fibra de sticla este asigurata prin:

1. Utilizarea ca precursor a unei pulberi cristaline de TiO_2 cu o structura de tip anatas sau cu raport mare anatas/rutil;
2. Inaintea depunerii TiO_2 pe suportul de fibra de sticla, acesta trebuie activat prin imersare intr-o solutie de hidroxid de sodiu pentru cresterea aderenței TiO_2 ;
3. Depunerea TiO_2 prin imersarea suportului intr-o suspensie formata din pulbere fina de TiO_2 si o solutie de silicat de sodiu (in raport masic optim determinat) urmata de tratament termic controlat, sa se realizeze succesiv in doua sau mai multe etape..

Procedeul propus pentru obtinerea sistemului fotocatalitic se distinge prin simplitate si eficienta, consumuri reduse de materiale, operarea simpla a instalatiei pentru epurarea avansata a apelor reziduale si timp indelungat de functionare, fara schimbarea sistemului fotocatalitic.

Desene

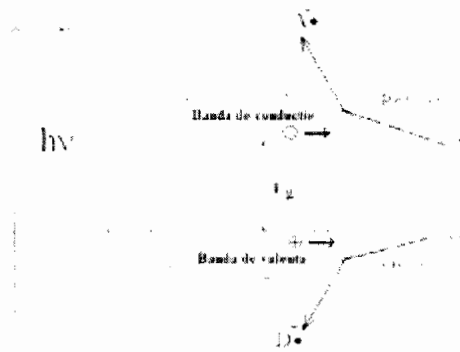


Fig. 1. Reprezentarea schematica a perechilor goluri - electroni la nivelul semiconductorilor

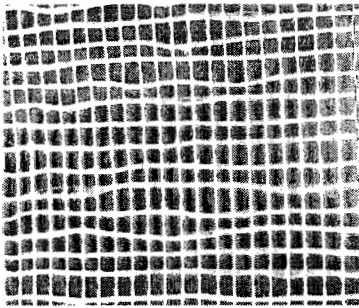


Fig. 2. Fibra de sticla tip plasa

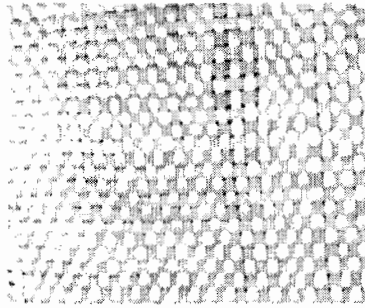


Fig. 3. Fibra de sticla tip tesatura



Fig. 4. Fibra de sticla tip retea stratificata

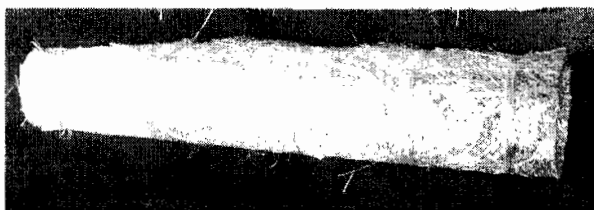


Fig. 5. Suport cilindric din fibra de sticla

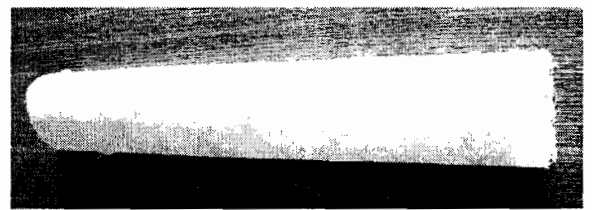


Fig. 6. Sistem fotocatalitic pentru epurarea avansata a apelor reziduale

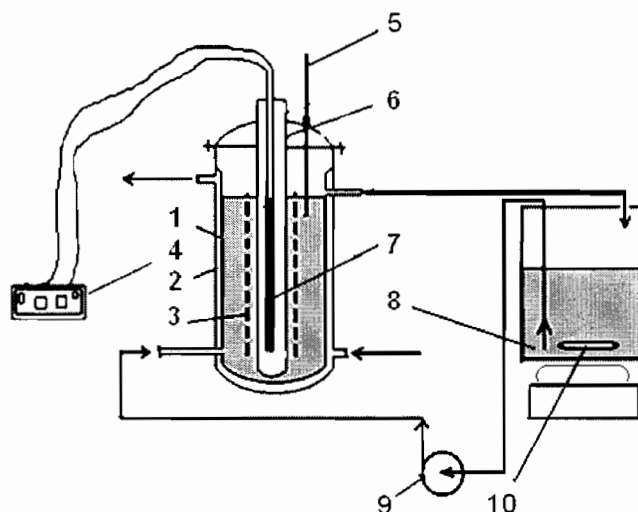


Fig. 7. Instalatie de laborator pentru epurarea avansata a apelor reziduale
(1. Reactor; 2. Manta de răcire; 3. Sistem fotocatalitic; 4. Sursa de alimentare lampa UV;
5. Termometru; 6. Tub de cuarț; 7. Lampa UV; 8. Rezervor de recirculare;
9. Pompa de recirculare; 10. Agitator magnetic)