

# ممبران‌های فتوکاتالیستی انواع، خواص، کاربرد

سپیده پورهاشم، وحیده تاجر کجینه‌باف، حسین سربولکی

گروه سرامیک، دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

hsarpoolaky@iust.ac.ir

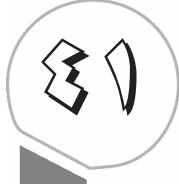
**چکیده:** ممبران‌ها نقش مهمی را در تصفیه آب، ضد عفونی کردن فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی، نمک‌زدایی آب و ریشه‌کنی بیماری‌های ایجاد شده از طریق آب، بازی می‌کنند. در سال‌های اخیر نیز تلاش‌های زیادی در زمینه گسترش تکنولوژی فتوکاتالیست‌ها به منظور استفاده در فرآیندهای حفاظت از محیط زیست مانند ضد عفونی کردن آب و تصفیه هوا با روش‌های مختلف و بخصوص استفاده از ممبران‌ها صورت گرفته است. این تکنولوژی دوستدار محیط زیست و کم هزینه بوده و روشی مناسب برای تصفیه آب و هواست. با استفاده از روش ممبران‌های فتوکاتالیست می‌توان محیط مورد نظر را از آلاینده‌های آلی و میکروارگانیزم‌ها پاک‌سازی کرد و محصولات و مواد جانبی واکنش فتوکاتالیستی را نیز از محیط خارج نمود. در مقاله حاضر، تکاهی اجمالی به ممبران‌های فتوکاتالیست، خواص و کاربرد آن‌ها شده و چگونگی عملکرد چنین سیستمی به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. همچنین پس از بررسی نحوه عملکرد انواع راکتور ممبران‌های فتوکاتالیست، به تعدادی از کارهای پژوهشی صورت گرفته در این راستا توسط سایر محققین گروه حاضر اشاره شده است.

**کلمات کلیدی:** ممبران، فتوکاتالیست، ممبران‌های فتوکاتالیست، راکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی، تیتانیا، تصفیه آب.

## ۱- مقدمه

افزایش بی‌رویه جمعیت از مهمترین مشکلات فزاینده در قرن بیست و یکم است و بی‌شك آب یکی از مهمترین کلیدهای زنده‌ماندن بشریت در این قرن خواهد بود. میزان دسترسی به آب سالم و بهداشتی در نقاط مختلف دنیا متفاوت است. در کشورهایی مانند کانادا که از نظر منابع آبی غنی هستند، سالانه بیش از ۱۰ لیتر آب آشامیدنی برای هر نفر در سال وجود دارد؛ این در حالی است که در مالت، لیبی و دیگر کشورهای فقیر این مقدار به سختی به حدی می‌رسد که بتواند یک وان حمام را پر کند. حال این سوال مطرح است که آب مورد نیاز نسل‌ها و جمعیت‌های آینده از کجا باستی تأمین شود؟ راههای گوناگونی برای رسیدن به این مهم در چشم‌انداز دولت‌های مختلف جهان قرار گرفته است. بی‌شك استفاده صحیح از آب در بخش‌های مختلف صنعتی، کشاورزی و ... می‌تواند اساسی‌ترین گام برای رسیدن به این هدف باشد؛ اما این راهکار به تنها‌یی در دراز مدت کافی نخواهد بود. با توجه به اینکه دو سوم کره زمین را آب شور غیر قابل استفاده فراگرفته، تصفیه و جداسازی یک راه حل مفید و نهایی برای مشکل مذکور است؛ ممبران‌های نیمه‌نفوذپذیر و پوشش‌های آنتی باکتریال از جمله موضوعات ارزشمند این قرن هستند<sup>[۱]</sup>.

به طور کلی ممبران را می‌توان به عنوان سدی نیمه تراوا و یا یک الک ریز تعریف کرد که از ارتباط نزدیک دو فاز هموزن جلوگیری کرده و اجازه عبور فاز خاصی را فراهم می‌کند. امروزه ممبران‌ها جایگاه مهمی را در تکنولوژی شیمیایی به دست آورده‌اند؛ به گونه‌ای که در محدوده وسیعی از کاربردها، به کار گرفته می‌شوند. ویژگی کلیدی و مهم ممبران‌ها، توانایی آن‌ها در کنترل سرعت نفوذ گونه‌های شیمیایی هنگام عبور است. ممبران‌ها گذشته از جداسازی، از طریق فراهم ساختن سطح مخصوص بالا می‌توانند در فرآیندهای



کاتالیستی به کار گرفته شوند و انجام فرآیندهای مانند واکنش شیمیایی و نفوذ را فراهم سازند. انتخاب یک ممبران توسط چندین پارامتر تعیین می‌گردد که این فاکتورها شامل وزن مولکولی و نوع ماده مورد حذف، خواص و ویژگی‌های کیفی منبع مصرفی، کیفیت لازم برای محصولات جداسازی شده، اندازه حفره‌های ممبران، دما، فشار و پیکربندی سیستم ممبران است. از لحاظ اقتصادی این تکنولوژی در مقایسه با اکثر فرآیندهای مرسوم تصفیه جایگاه مناسبی دارد و همچنین، کاهش هزینه‌های انرژی، امکان بازیابی مواد، کاهش تاثیرات زیستمحیطی و تحقق یک فرآیند پیوسته از عواملی هستند که قابلیت رقابت روش جداسازی ممبرانی در برابر روش‌های دیگر جداسازی را فراهم می‌کنند؛ اما، یکی از مشکلات ممبران‌های فیلتراسیون تجاری، تمایل زیاد آن‌ها به رسوب گیری توسط آلاینده‌هاست [۶-۲].

از سوی دیگر با استفاده از خواص ارزشمند فوتوكاتالیستی مواد، امکان تخریب آلاینده‌ها و یا تبدیل آن‌ها به موادی که توسط میکروارگانیزم‌ها تجزیه می‌شوند، فراهم می‌شود. در تکنولوژی فوتوكاتالیست‌ها، از تابش فرابنفش و یا نور خورشید برای تجزیه و متلاشی کردن مواد آلی استفاده می‌شود. از روش‌های فوتوكاتالیستی برای پاکسازی محلول‌ها از مواد رنگی، فنول‌ها، ترکیبات حاوی کلر، باکتری‌های بیماری‌زا، مواد سمی و نیترات‌ها در شرایط آزمایشگاهی استفاده می‌گردد. اما استفاده از روش‌های فوتوكاتالیستی برای تصفیه باعث تشکیل مولکول‌هایی از آلاینده‌ها می‌گردد که تحت تخریب کاتالیستی قرار نگرفته‌اند و همچنین محصولات میانی و فرآورده‌های جانبی اکسیداسیون کاتالیستی در محلول تصفیه شده باقی می‌ماند و راندمان تصفیه را کاهش می‌دهد. به علاوه، مشکل جداسازی کاتالیست برای استفاده مجدد نیز وجود خواهد داشت [۹-۶].

در این شرایط، استفاده همزمان از دو فرآیند جداسازی ممبرانی و فوتوكاتالیستی راهی برای حل مشکلات مذکور خواهد بود که کاربرد آن در اروپا و آمریکا موفقیت‌آمیز گزارش شده است. این سیستم مرکب، از خواص فوتوكاتالیستی برای تجزیه مواد آلی و از خواص جداسازی ممبرانی به عنوان سدی در برابر مواد سمی تجزیه نشده و محصولات فرعی تخریب کاتالیستی بهره می‌برد و در نتیجه، جداسازی کامل مواد آلی را تضمین می‌کند. لازم به ذکر است که جداسازی این مواد از طریق ترکیب فرآیند فوتوكاتالیستی با سیستم ممبرانی میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و تراوش تبخیری<sup>۱</sup> می‌تواند به دست آید [۷، ۶].

بررسی‌ها نشان می‌دهد بازار صنعتی برای تجهیزات تصفیه و استفاده مجدد آب در اروپا و خاورمیانه به بیش از ۲۷۹ میلیون دلار در دوره سه ساله ۲۰۰۳ تا ۲۰۰۵ رسیده است. با تخمین رشد سالانه به میزان ۷٪، این بازار دارای پتانسیل ۵۳۱ میلیون دلار از سال ۲۰۱۲ تا ۲۰۱۴ خواهد بود. سهم بازار تجهیزات تصفیه فاضلاب ایالات متحده در سال ۲۰۰۴ بالغ بر ۷۷۴/۴ میلیون دلار بوده و تخمین زده می‌شود در سال ۲۰۱۱ به ۱۳۲۴/۱ میلیون دلار برسد. علاوه بر رشد جمعیت، افزایش هزینه آب سالم و آگاهی عمومی در زمینه حفظ منابع آب همگی سبب افزایش تقاضای تجهیزات تصفیه فاضلاب شده‌اند. در ایالات متحده بازار ممبران‌های مورد استفاده در کاربردهای جدایش و غیرجدایش در حال حاضر ۵ میلیارد دلار تقریب زده می‌شود که با متوسط رشد سالانه ۶/۶٪ و مطابق با گزارش شرکت ارتباطات تجارت (BCC) انتظار می‌رود به ۶/۹ میلیارد دلار در سال ۲۰۰۹ برسد. سیستم ممبران‌های جدایش مایع و گاز با ارزش فعلی ۲/۲ میلیارد دلار پیش‌بینی می‌شود در سال ۲۰۰۹ به ۹/۹ میلیارد دلار برسد. بازار ممبران‌های غیرجدایش مورد استفاده با کارایی بالا نیز دارای ارزش ۲/۸ میلیارد دلار است. ارائه این ارقام نشان‌دهنده اهمیت بسیار زیاد ممبران‌ها و توجه روز افزون به آن‌ها در صنایع تصفیه و پالایش است. بر این اساس می‌توان پیش‌بینی نمود ممبران‌های فوتوكاتالیست به دلیل دارا بودن ویژگی‌های برتر تقاضای بیشتری را به خود اختصاص دهنند [۱۱].

<sup>۱</sup> Pervaporation



## ۲- انواع ممبران‌ها

مبران‌ها را بر اساس معیارهای مختلفی از قبیل جنس، ترکیب شیمیایی و ساختار فیزیکی، اندازه حفرات و نوع مدول طبقه‌بندی می‌کنند. ممبران‌ها از لحاظ جنس به دو دسته آلتی (پلیمری) و غیر آلتی (سرامیکی، فلزی) تقسیم‌بندی می‌شوند. ممبران‌ها از نظر فعالیت کاتالیستی، فعال یا خنثی، از نظر تخلخل، متخلخل یا متراکم و از دید ساختاری، متقارن یا نامتقارن هستند. ممبران‌های متقارن دارای ترکیب شیمیایی و خواص فیزیکی یکسان در طول سطح مقطع خود بوده؛ در حالی که ممبران‌های نامتقارن در طول سطح مقطع خود یکنواخت نبوده و شامل لایه‌هایی هستند که از لحاظ ساختار و یا ترکیب شیمیایی با یکدیگر تفاوت دارند. با توجه به نوع ماده ممبران، شکل‌های موجود برای ممبران متفاوت خواهد بود. در انواع ممبران‌های پلیمری با چهار شکل مواجه هستیم: تخت، لوله‌ای شکل، حلزونی شکل و الیاف توخالی؛ ولی در نوع سرامیکی امکان تهیه نوع مارپیچی وجود ندارد. گردایان فشار، پتانسیل الکتریکی، غلظت و دما از انواع نیروهای حرکه برای فرآیندهای ممبرانی هستند. ممبران‌ها با نیروی محركه فشاری بر اساس اندازه حفره خود به اسمزمعکوس، نانوفیلتراسیون، اوتوفیلتراسیون و میکروفیلتراسیون تقسیم‌بندی می‌شوند؛ در ترتیب ذکر شده اندازه حفره‌های ممبران افزایش می‌یابد [۵، ۱۱، ۱۲].

## ۳- ممبران‌های فتوکاتالیستی

### ۳-۱- معرفی

مبران‌های فتوکاتالیست در حقیقت سیستم‌هایی هستند که امکان استفاده از خواص فتوکاتالیستی و فرآیند جداسازی ممبران‌ها را به طور همزمان فراهم می‌کنند. در این سیستم‌ها، از ممبران‌های فعال کاتالیستی که به طور مستقیم در فرآیند تخریب مواد به علت خواص فتوکاتالیستی شان حضور دارند، استفاده می‌شود. ممبران‌های کاتالیستی فعال از طریق تشکیل یک لایه دینامیک از ذرات یک ماده که از نظر کاتالیستی فعال است، بر زیرپایه‌ای متخلخل و نیمه‌نفوذپذیر و یا به وسیله غیر متحرک کردن کاتالیست بر زیرپایه‌ای مناسب و متخلخل ساخته می‌شوند و برای جداسازی مواد آلی مختلف از محلول و یا هوا به کار گرفته می‌شوند [۷، ۱۰، ۱۴-۱۹].

### ۳-۱-۱- خواص ممبران‌های فتوکاتالیست

از مهمترین خواص ممبران‌های فتوکاتالیست می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۷، ۱۰، ۱۴-۱۹]:

- عملکرد فتوکاتالیستی و جداسازی ممبران در یک سیستم یکپارچه که به طور پیوسته قابل استفاده است، صورت می‌گیرد.

- استفاده موثر از نور فرابنفش و فعالیت فتوکاتالیستی با محدود کردن فتوکاتالیست به محیط واکنش با استفاده از ممبران انجام‌پذیر است.

- زمان باقی ماندن مولکول‌ها در سیستم تصفیه قابل کنترل است.

- فرآیندهای اضافه مانند کوآگولاسیون، فلوکولاسیون و رسوب‌گیری جهت جداسازی کاتالیست از محلول تصفیه شده، لازم نبوده و از مزایای آن، صرفه‌جویی در هزینه‌ها و کاهش ابعاد تاسیسات است.

- امکان استفاده مجدد از فتوکاتالیست در دفعات بعدی تصفیه وجود داشته و در واقع، مشکل جداسازی ذرات معلق فتوکاتالیست از سوسپانسیون حذف می‌شود.

- به دلیل کاهش مقاومت در برابر انتقال جرم بین حجم سیال و سطح فتوکاتالیست، سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

### ۳-۱-۲- کاربرد ممبران‌های فتوکاتالیست

آلودگی‌های محیط زیست که در جهان و زندگی روزمره در حال رشد است، مشکلی جدی است که نباید



نسبت به آن بی توجه بود. نمونه هایی از این آلودگی ها به شرح زیر است:

- آلودگی های آب در اثر فاضلاب های صنعتی و خانگی
- بیماری های تنفسی به وسیله آلاینده های هوا مانند  $\text{SO}_x$  و  $\text{NO}_x$
- آلاینده های هوای اتاق به وسیله ترکیبات آلی خارج شده از مواد جدید ساختمانی
- خروج دیوکسین هنگام سوختن مواد رزینی

در چنین شرایطی نیازمند موادی هستیم که بتوانند با استفاده از انرژی طبیعی و ارزان قیمت، به آرامی محیط زیست آلوده را اصلاح کرده و به حالت اول برگردانند [۲۰]. در تکنولوژی فوتوكاتالیستها، از تابش فرابنفش برای تجزیه و متلاشی کردن مواد آلی استفاده می شود. عملکرد فوتوكاتالیستها را می توان به ۵ دسته اصلی تقسیم نمود [۲]:

- پاکسازی آب
- جلوگیری از آلودگی
- خواص آنتی باکتریال
- از بین بردن بوی نامطلوب
- پاکسازی هوا

ممبران های فوتوكاتالیست کاربرد گسترده ای در کنترل و بهبود محیط زیست دارند و آلاینده هایی که توسط ممبران های فوتوكاتالیست تخریب می شوند، گستره وسیعی از ترکیبات آلی و غیرآلی و حتی عوامل بیماری زا مانند ویروس ها و باکتری ها را شامل می شوند.

محیط کاربرد ممبران های فوتوكاتالیست به دو دسته کلی تقسیم می شود: ۱) محیط های گازی و ۲) محیط های آبی [۲۱]. در محیط های گازی، از ممبران های فوتوكاتالیست برای تصفیه هوای اتاق، پاکسازی محیط های آلوده و اتمسفرهای صنعتی و در محیط های آبی برای تصفیه فاضلاب های صنعتی، تصفیه آب آشامیدنی، کاربردهای خانگی و تولید آب های فوق العاده تمیز استفاده می شود [۲۲].

هوای داخل اتاق یکی از عوامل موثر در سلامتی است و راههای جلوگیری از آلودگی هوای اتاق به سه دسته تقسیم می شود: ۱) از بین بردن منبع آلودگی و یا کنترل مواد خروجی از آن، ۲) تهویه و ۳) پاکسازی هوا. اگرچه روش سوم را نمی توان جایگزین روش اول و دوم دانست؛ ولی روش پاکسازی، راه حل مناسبی برای حل مشکلات است. معمولاً پالاینده های هوا درون دریچه ها و منافذ هوکش قرار می گیرند و یا به صورت یک دستگاه قابل حمل در داخل اتاق قرار داده می شوند. سیستم هایی که استفاده تجاری دارند، شامل فیلتراسیون، رسوب گیری الکترواستاتیکی، تولید کننده ازن، تبادل گرهای یونی و میکروب کش های فرابنفش هستند. تکنولوژی فوتوكاتالیستها دارای محصولات تجاری در حال رشدی است که تمایل به استفاده از آن ها در سال های اخیر افزایش چشم گیری داشته است [۲۳].

لازم به ذکر است با توجه به سرعت بالای صنعتی شدن در دهه های گذشته، تامین آب آشامیدنی با کیفیت به عنوان منبعی گران بها مورد توجه قرار گرفته است. همچنین، آلودگی منابع آب با مواد شیمیایی آلی خطرناک که در صنعت و کشاورزی استفاده می شوند، یک مشکل جدی است. صنایع غذایی، داروسازی، رنگرزی پارچه، آفت کشی و غیره حجم زیادی از فاضلاب ها را تولید می کنند و از بزرگترین آلاینده های صنعتی به شمار می آیند. کمیابی منابع طبیعی آب در جهان زمینه ساز گسترش روش های تصفیه آب شده است تا این منابع حفظ و نگهداری شوند [۲۴، ۲۵].

### ۱-۳-۳- خواص فوتوكاتالیستی

فوتوكاتالیست به موادی گفته می شود که به منظور تشدید سرعت یک واکنش نوری به عنوان یک کاتالیست استفاده می شوند و یا به موادی گفته می شود که به نور حساس هستند و در اثر تابش نور، دگرگونی فیزیکی



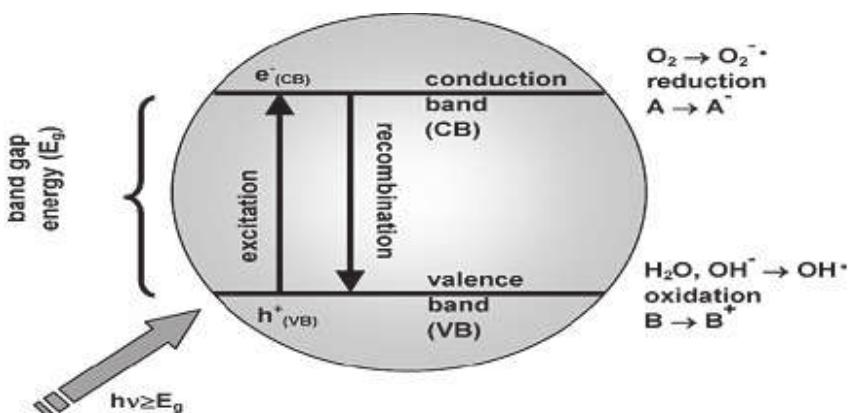
یا شیمیایی نوری در ذرات مولکولی آن‌ها اتفاق می‌افتد. یک کاتالیست نوری، انرژی اکتیواسیون واکنش‌ها را کم کرده و در نتیجه با اعمال نور، ذراتی با توانایی اکسیداسیون و احیاء قوی ایجاد می‌گردد. در تکنولوژی فتوکاتالیست‌ها، از تابش فرابنفش برای تجزیه و متلاشی کردن مواد آلی استفاده می‌شود و خواص سوپرآبدوستی که فتوکاتالیست روی سطح مواد ایجاد می‌کند، باعث ایجاد خواص ضد مه، ضدغونی کنندگی، بوزدایی، پاکسازی، تصفیه آب و هوا می‌گردد [۲۶]. بطور کلی ۵ مرحله اساسی در واکنش‌های فتوکاتالیستی وجود دارد:

- ۱- انتقال واکنش کننده‌ها از محیط به سطح فتوکاتالیست
- ۲- جذب واکنش کننده
- ۳- انجام واکنش شامل:

- .۱. جذب فوتون توسط کاتالیست
- .۲. تولید الکترون - حفره
- .۳. واکنش‌های انتقال الکترون

#### ۴- واحدی محصولات

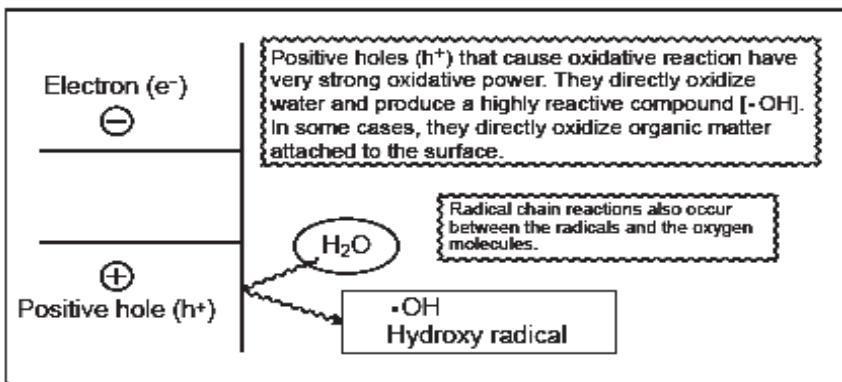
۵- جدایش محصولات از سطح جدایش کاتالیست محیط [۲۷].  
بطور کلی برای اینکه واکنش فتوکاتالیستی صورت پذیرد لازم است ابتدا نور با طول موج معینی متناسب با نوار منوعه به کاتالیست مورد نظر برخورد کرده و با ایجاد یک جریان الکتریکی در سطح آن، شرایط لازم برای انجام واکنش‌های اکسیداسیون - احیا را فراهم کند. نتیجه این برخورد، پیدایش جفت الکترون ( $e^-$ ) و حفره ( $h^+$ ) است که حرکت آن‌ها در داخل ماده، جریان الکتریکی مورد نیاز برای انجام واکنش را به ارمنان خواهد آورد. شکل ۱ شماتیک چگونگی انجام فرایند فتوکاتالیستی را نمایش می‌دهد. رسیدن این بارها به سطح ماده و انجام واکنش‌های اکسایش - احیا منطبق با نوع بارها منجر به تجزیه مواد آلی و معدنی خواهد شد. بنابراین انجام این واکنش مستلزم مراحل مختلفی است که عوامل ساختاری به شکل‌های گوناگون بر روی آن تأثیرگذار هستند [۳۰-۳۱].



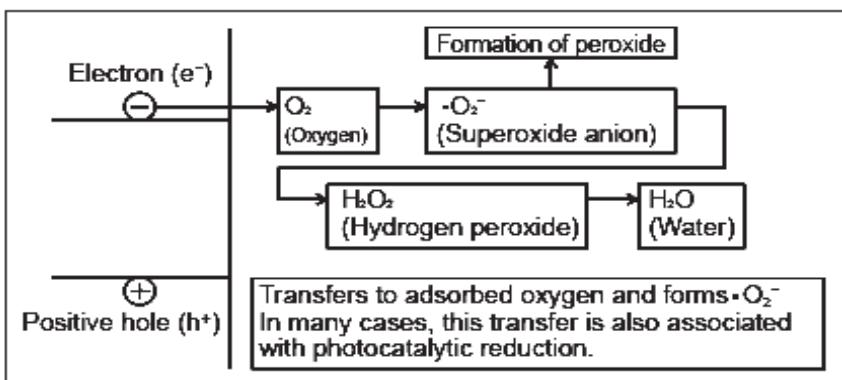
شکل ۱- واکنش‌های اکسایش- احیا روی سطح فتوکاتالیست [۲۹]

گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نقش مهمی را در فرآیند تخریب فوتونی ایفا می‌کنند؛ بنابراین در طی یک واکنش اکسایشی حفره‌های تولید شده با فوتون واکنش داده و باعث تولید رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر OH می‌شوند که بسیاری از آلودگی‌ها خصوصاً ترکیب‌های آلی را به ترکیب‌های معدنی بی‌ضرر مانند آب، CO<sub>2</sub> و یون‌های دیگر تبدیل می‌کنند. همچنین نقش غیرمستقیم در تولید رادیکال‌های اکسیژن داشته و از جفت شدن مجدد الکترون - حفره جلوگیری می‌کند [۳۱]. مکانیزم‌های اکسایش و احیا به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است [۳۰ و ۳۲].





### Oxidation mechanism



### Reduction mechanism

شکل ۲- مکانیزم‌های اکسایش-احیا [۲۹]

## ۳- انواع رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی

ترکیب فرآیند جداسازی ممبران‌ها و فتوکاتالیستی در یک سیستم "رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی"<sup>۱</sup> نامیده می‌شود که به اختصار آن را PMR می‌نامند. البته واژه‌های دیگری نیز از جمله رآکتور شیمیایی ممبران<sup>۲</sup>، رآکتور ممبران<sup>۳</sup>، فوتورآکتور ممبرانی<sup>۴</sup> و رآکتور اولترافیلتراسیون-فتوکاتالیست<sup>۵</sup> برای معرفی آن به کار برده می‌شود؛ ولی از آنجایی که همه این نام‌ها به معنای پیوند فرآیند ممبران با خواص فتوکاتالیستی است، استفاده از واژه "رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی" مناسب‌تر از سایرین به نظر می‌رسد [۱۴]. "رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی" محتمل‌ترین نوع رآکتورهای قابل استفاده برای تصفیه هستند. رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی را می‌توان به دو گروه کلی تقسیم نمود [۷]:

- رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی متواالی<sup>۶</sup> که اکسیداسیون فتوکاتالیستی آلانده‌ها و جداسازی محلول مورد تصفیه توسط ممبران در گام‌هایی جداگانه انجام می‌گیرد.
- رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی مرکب<sup>۷</sup> که تخریب فتوکاتالیستی و فرآیند ممبران همزمان در یک مکان صورت می‌گیرد.

<sup>1</sup> photocatalytic membrane reactor

<sup>2</sup> membrane chemical reactor

<sup>3</sup> membrane reactor

<sup>4</sup> membrane photoreactor

<sup>5</sup> photocatalysis- ultrafiltration reactor

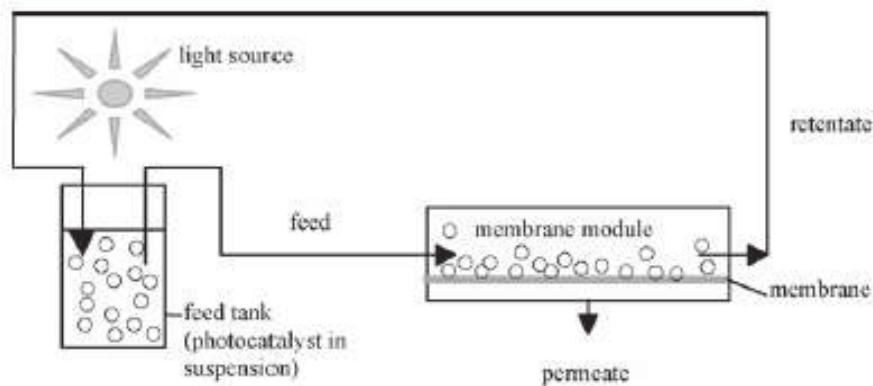
<sup>6</sup> sequential PMRs

<sup>7</sup> combined PMRs

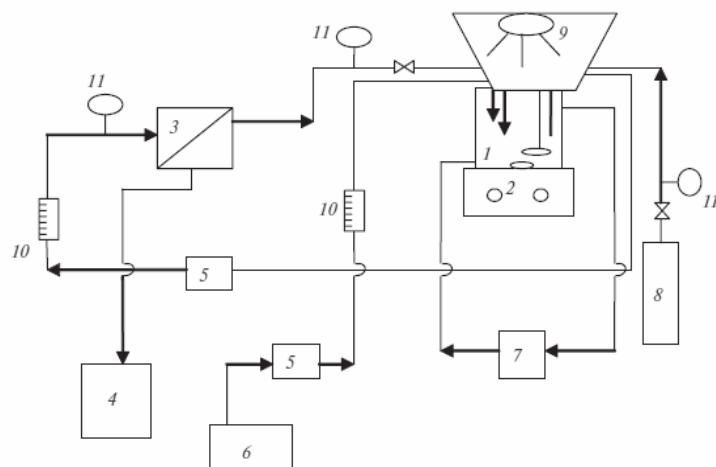


### ۳-۲-۳- رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی متواالی

در این رآکتورها، ابتدا اکسیداسیون فتوکاتالیستی آلاینده‌ها صورت گرفته و سپس محلول حاصل به قسمت تصفیه ممبران تغذیه می‌گردد. شکل ۳ و ۴ نمایشی از رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی متواالی را نشان می‌دهند. محلولی که باید از آلاینده‌های آلی پاکسازی گردد با کاتالیست‌هایی معلق مخلوط می‌شود و در شرایط مخلوط شدن پیوسته، این محلول تحت تابش نور فرابنفش قرار می‌گیرد تا فرآیند فتوکاتالیستی جهت تخریب این مواد آغاز شده و در ادامه به مرحله جداسازی توسط ممبران‌ها منتقل گردد. محلول نفوذ کرده از ممبران و تصفیه شده، ذخیره می‌شود؛ در حالی که مواد پس‌زده شده توسط ممبران دوباره به سیستم رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی باز می‌گردد. به منظور فعال کردن فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی، اکسیژن به سیستم وارد می‌شود [۷ و ۱۴].



شکل ۳- استفاده از رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی متواالی: تابش فرابنخش به مخزن محلول حاوی فتوکاتالیست‌های معلق در آن [۱۴]



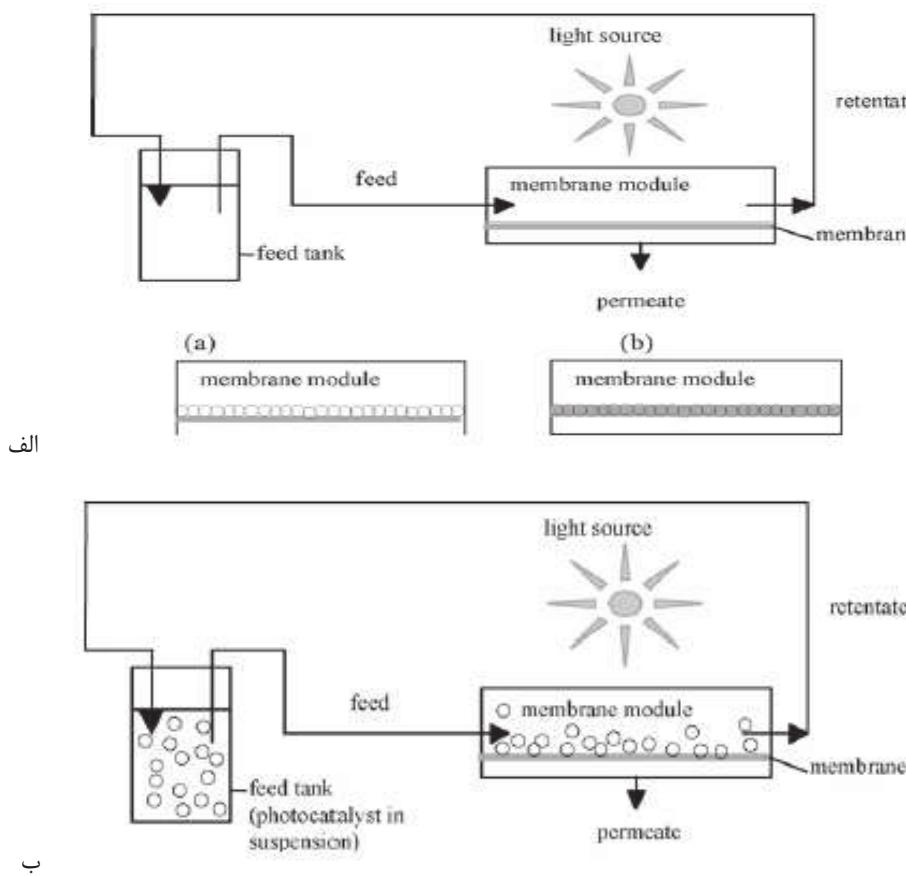
شکل ۴- نمایشی از رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی متواالی: (۱) مخزن گردان (۲) واحد اختلاط (۳) ممبران (۴) منبع ذخیره مواد نفوذ کرده از ممبران (۵) پمپ (۶) منبع تغذیه (۷) ترمومترات (۸) مخزن اکسیژن (۹) لامپ UV (۱۰) جریان سنج (۱۱) فشار سنج [۷].

### ۳-۲-۳- رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی مرکب

تفاوت اصلی رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی مرکب با رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی متواالی این است که در نوع مرکب، فرآیند تخریب فتوکاتالیستی و جداسازی ممبران در یک زمان و مکان انجام می‌گیرد. شکل ۵ و ۶ نمایش کلی از رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی مرکب را نشان می‌دهند. محلولی که باید تصفیه گردد به فضای بین ممبران و منبع تابش فرابنخش تغذیه می‌شود و به طور همزمان تحت تابش

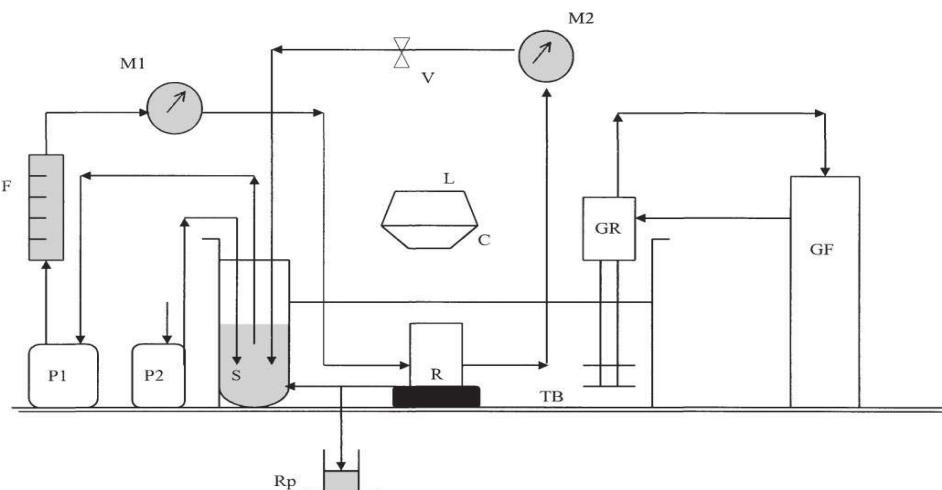


فرابنفش قرار می‌گیرد. مواد نفوذ کرده از ممبران در قسمت خارجی سیستم جمجمه‌ای و از رآکتور خارج می‌گردند. کاتالیستی که در این نوع رآکتور استفاده می‌شود یا به صورت ذراتی معلق است و یا بر سطحی متخلخل که معمولاً از سرامیک‌ها و یا پلیمرها ساخته می‌شود، ثابت و غیر متحرک می‌گردد [۲۱، ۱۴، ۷].



شکل ۵- الف: نمایش کلی از رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب: با استفاده از فوتوکاتالیست‌های ثابت و غیر متحرک (a) بر سطح ممبران و (b) در داخل ساختار ممبران [۱۴]

ب: نمایش کلی از رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب: با استفاده از ذرات فوتوکاتالیست معلق در محلول [۱۴]



شکل ۶- نمایش کلی از رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب: (F) جریان سنج؛ (M1 و M2) فشارسنج؛ (S) مخزن گردان؛ (P1) پمپ؛ (P2) پمپ یا سیلندر اکسیژن؛ (RP) مخزن مواد نفوذ کرده؛ (R) رآکتور ممبران فوتوکاتالیستی؛ (L) لامپ فرابنفش؛ (C) مخروط تمرکز اشعه؛ (V) دریچه کنترل فشار؛ (GR) گروه ترمومتری؛ (TB) حمام آب ترمومتریکی؛ (GF) گروه مبرد [۶]



### ۳-۲-۳- انواع ممبران‌های فتوکاتالیست

هنگامی که از ممبران‌های فتوکاتالیست استفاده می‌شود، باید ممبران تحت تابش نور فرابخش قرار گیرد؛ ترکیبات آلی موجود در محلول تغذیه شده تحت تابش نور فرابخش بر سطح و یا در داخل حفرات ممبران تجزیه می‌شوند و منبع نوری در سمت تغذیه قرار گرفته است. مواد نفوذکرده از ممبران حاوی حلال، محصولات تجزیه، فراورده‌های جانبی تجزیه و یا آلاینده‌های تجزیه نشده است. ترکیب مواد نفوذ کرده به خواص فیزیکی-شیمیایی آلاینده‌ها، راندمان تجزیه آن‌ها و خواص جداسازی ممبران بستگی دارد. مهمترین مزیت این روش، کاهش رسوب گیری ممبران و افزایش فلاکس مواد نفوذکننده است. در نتیجه، اگر از ممبران‌های پلیمری استفاده می‌شود، احتمال تخریب ممبران به وسیله نور فرابخش و یا رادیکال‌های آزاد وجود دارد؛ در حالی که، ممبران‌های سرامیکی و یا فلزی پایداری بیشتری دارند. در راکتور ممبران‌های فتوکاتالیستی که ممبران آن از لایه نشانی پوششی با خاصیت فتوکاتالیستی بر زیرپایه ساخته شده است، ممبران به عنوان جایگاهی برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی و همچنین مانعی در برابر مولکول‌های موجود در مایع (ترکیبات اولیه، محصولات واکنش و فراورده‌های جانبی تجزیه آن‌ها) عمل می‌کند. وقتی از ممبرانی با خواص فتوکاتالیستی استفاده می‌شود، تجزیه نوری آلاینده‌ها بر سطح و یا در داخل حفرات ممبران صورت می‌گیرد؛ بنابراین، سیستم ممبران باید در برابر تابش نور قرار گیرد [۱۴ و ۲۹].

اغلب انواع عملی فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی به صورت فیلم هستند که محکم به یک زیرپایه خنثی مثل شیشه یا سرامیک متصل شده‌اند [۲۴]. مشخصه اصلی فلزهای اکسیدی نیمه‌هادی، نیروی اکسیداسیون قوی خفرات آن‌ها است. در نتیجه الکترون‌ها در یک واکنش احیا با اکسیژن مولکولی موجود در محیط واکنش داده و رادیکال‌های آنیون سوپراکسید تولید می‌کنند. خواص رسانایی الکتریکی مواد نیمه‌هادی حد واسط فلزات و عایق‌هاست. بر خلاف فلزات که حالت الکترونی پیوسته دارند، نیمه‌هادی‌ها دارای یک ناحیه خالی از انرژی هستند که در آن هیچ سطح انرژی وجود ندارد. به عبارت دیگر نیمه‌هادی‌ها از نظر انرژی دارای ساختار نواری هستند. نیمه‌هادی‌ها دارای نوار ممنوعه (شکاف نواری) باریکی بین نوار طرفیت پرشده و نوار هدایت هستند که تعیین‌کننده حساسیت آن‌ها به طول موج تابش است و فرآیندهای الکترونی و فوتوشیمیایی به دنبال تهییج شکاف نواری نیمه‌هادی رخ می‌دهند [۳۳].

مبران‌های فتوکاتالیستی از مواد و با روش‌های مختلف ساخته می‌شوند و معمولاً از همان فتوکاتالیست‌های معمول در فرآیندهای فتوکاتالیستی استفاده می‌شود که نیمه‌هادی‌های مختلفی از جمله اکسیدهای  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $CeO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $WO_3$ ,  $ZnS$  و سولفیدهای  $CdS$  و غیره را شامل می‌شود. همچنین، گزارش‌هایی از فتوکاتالیست‌های کامپوزیتی مانند  $TiO_2$ - $SiO_2$ ,  $V_2O_5$ - $SnO_2$ ,  $K_2La_2TiO_3$ ,  $Fe^{3+}$ - $WO_3$ ,  $Ti/RuO_2$ ,  $ZnO-ZnS$ ,  $K_2O$ - $La_2TiO_3$ ,  $SiO_2$ - $CeO_2$  و غیره نیز ارائه شده است [۵، ۱۱، ۳۴، ۳۵].

### ۳-۲-۳-۱- تیتانیا؛ اعجازی در میان مواد فتوکاتالیست

تیتانیا در میان نیمه‌هادی‌ها مزایایی چون پایداری فوتوشیمیایی زیاد، هزینه کم، غیر سمی بودن و امکان فعلی شدن با نور خورشید را دارد. تیتانیا شاخص شکست و درجه شفافیت بالایی در محدوده طیف مرئی نور دارد. اگرچه  $TiO_2$  فقط حدود ۵٪ از نور خورشید را جذب می‌کند، اما بهترین نیمه‌هادی تحقیق شده در زمینه تبدیلات شیمیایی و ذخیره‌سازی انرژی خورشید است [۴ و ۳۳]. برخی خواص تیتانیا به تفکیک عبارتند از [۳۳]:

- ۱- نیمه‌هادی نیمه شفاف در منطقه نور مرئی
- ۲- قابلیت تولید ماده بسیار متخلخل با سطح مخصوص زیاد
- ۳- قیمت ارزان جهت تولیدات صنعتی
- ۴- خنثی از نظر شیمیایی
- ۵- غیرسمی و زیست ساز گار



**۳-۳- بررسی برخی پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه ممبران‌های فتوکاتالیست** در ایران طی سال‌های اخیر تحقیقات بسیاری در خصوص سل‌ها، ذرات و پوشش‌های تیتانیایی و خواص فتوکاتالیستی آن‌ها [۵۱-۳۶] و همچنین، انواع غشاها و ممبران‌های مختلف پلیمری و سرامیکی [۶۷-۵۲] صورت گرفته است. اما پژوهش‌های محدودی در زمینه ممبران‌های سرامیکی تیتانیایی با خواص فتوکاتالیستی انجام شده است [۳۵-۶۸]. رآکتور ممبران‌های فتوکاتالیست دارای ممبران‌های فتوکاتالیست برای جداسازی ترکیبات آلی مختلف مانند سدیم دو دسیل بنزووات، مواد رنگی، فنول‌ها، کلروفنول‌ها، نیتروفنول‌ها، تری‌کلراتیلن و مواد دیگر از آب هستند [۲۶، ۱۴]. ممبران‌های فتوکاتالیست از مواد و بر اساس روش‌های مختلف قابل تولید است ولی از آنجا که در میان مواد مختلف تیتانیا از خاصیت فتوکاتالیستی بسیار ارزش‌های برخوردار است، در سال‌های اخیر کاربرد چشمگیری از این ماده در صنعت ممبران‌های فتوکاتالیست گزارش شده است. این موارد شامل ممبران‌های کامپوزیتی  $TiO_2/Al_2O_3$ ،  $TiO_2$  پوشش داده شده بر ممبران‌های پلیمری و فلزی و یا ممبران‌های پلیمری حاوی ذرات  $TiO_2$  به دام افتاده در ساختار ممبران در طول فرآیند ساخت ممبران است [۱۹]. جدول ۱، خلاصه‌ای از نتایج برخی پژوهش‌های انجام شده در زمینه ممبران‌های فتوکاتالیست تیتانیایی که در داخل و یا خارج از کشور انجام شده، نشان می‌دهد.

**جدول ۱- نتایج برخی پژوهش‌های انجام شده در زمینه ممبران‌های فتوکاتالیست**

نوع ممبران	نتایج تحقیق
لایه‌نشانی تیتانیا بر زیرپایه‌ای آلومینایی با روش سل-ژل [۶۹، ۳۵ و ۶۸]	- عدم تخریب متیل با قرار گرفتن در برابر نور فرابنفش در بازه زمانی طولانی بدون حضور ممبران تیتانیایی - وابستگی خواص فتوکاتالیستی تیتانیا به ساختار فازی، اندازه کریستال و سطح ویژه تیتانیا
لایه‌نشانی تیتانیایی پلیمری دوبُشدۀ با نقره با بر زیرپایه‌ای از آلومینا پوشش-داده شده با سل کلوئیدی تیتانیا [۷۰]	- بهمود چشمگیر ویژگی‌های ساختاری و خواص فتوکاتالیستی تیتانیا توسط نقره افزایش ۲۹٪ فعالیت فتوکاتالیستی ممبران تهیه شده نسبت به ممبران تیتانیایی دوبُنشده - افزایش راندمان جداسازی در ممبران دوبُشدۀ - عدم گرفتگی و افزایش طول عمر ممبران دوبُشدۀ
لایه‌نشانی سل کامپوزیتی تیتانیا-آلومینا بر کامپوزیتی در طی ۳ ساعت زیرپایه آلومینایی [۷۱]	- تخریب ۹۵٪ ملاکیت سبز تحت تابش نور فرابنفش توسط ممبران‌های (افروزن آلومینا به تیتانیا تا مقادیر خاص) بدون ایجاد تاثیر منفی بر فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیا - بالارفتن دمای کاربرد ممبران
ساخت ممبران‌های نانو سیم (nanowire) از تیتانیا با استفاده از روش hydrothermal-filtration [۲]	- عملکرد بسیار خوب در جداسازی و تجزیه فتوکاتالیستی هیومیک اسید (humic acid) موجود در آب به صورت همزمان تجزیه فتوکاتالیستی و جداسازی ممبران
ساخت ممبران کامپوزیتی $TiO_2/Al_2O_3$ با روش سل-ژل کلوئیدی [۲۴]	- عملکرد رفتار جداسازی و خواص فتوکاتالیستی به طور همزمان افزایش راندمان رآکتور ممبرانی - راه حلی برای تصفیه آب و رفع مشکلات آلودگی آب
ساخت میکروکره‌های (microspheres) تیتانیا/آلومینا با روش سل-اسپری-کلسيناسيون [۷۲](sol-spray-calcination)	- افزایش زمینه‌های کاربرد سیستم ممبران/ فتوکاتالیست - پتانسیل کاربرد برای تصفیه آب و فاضلاب

سنتر ممبران  $TiO_2$  و ممبران کامپوزیتی - تجزیه و تخریب متیل بلو (آبی) و کراتینین موجود در آب  
 $TiO_2-Al_2O_3$  از طریق لایه‌نشانی سل - نفوذپذیری بالا  
 تیتانیا بر زیر پایه آلومینا [۷۳]

#### ۴- نتیجه‌گیری

راه‌اندازی سیستمی که فرایند فتوکاتالیستی و جداسازی ممبرانی را به طور همزمان در یک مکان انجام می‌دهد، علاوه بر افزایش سرعت فرایند پالایش، منجر به کاهش فضای مورد نیاز سیستم‌های تصفیه می‌گردد. ممبران‌های فتوکاتالیست، تکنولوژی مناسب و زیست‌سازگار برای تصفیه محیط‌های مختلف است که می‌تواند زمان باقی‌ماندن آلاینده‌ها در راکتور ممبران‌های فتوکاتالیست را کنترل کند؛ در نتیجه، راندمان تجزیه فتوکاتالیستی افزایش یافته و امکان جداسازی کامل آلاینده‌ها از آب فراهم آمده و از گرفتگی ممبران جلوگیری می‌شود. در این راستا تحقیقات و پژوهش‌های زیادی بر روی مواد فتوکاتالیست و روش تولید ممبران‌ها انجام شده است. مطالعه بر پژوهش‌های صورت گرفته نشان می‌دهد در میان مواد فتوکاتالیست، تیتانیا و در بین روش‌های تولید، فرایند سل-ژل به عنوان بهترین انتخاب جهت تولید ممبران‌های فتوکاتالیست گزارش شده است. ارائه گزارش‌های موجود در این مقاله نیز دلیلی بر صحت این ادعاست. این پژوهش‌ها نشان می‌دهد تیتانیا به صورت جداگانه و یا در قالب مواد کامپوزیتی، ترکیب مناسبی برای ممبران‌های فتوکاتالیست بوده و به صورت پوشش بر سطح زیرپایه‌های مختلف علاوه بر ارائه خاصیت فتوکاتالیستی، زمینه جداسازی مواد مختلف را نیز فراهم می‌آورد.

به منظور ارائه اندیشه‌ای نوین در این حوزه و تبیین راه در زمینه ممبران‌های پیشرفته لازم است نگاهی مجدد به اهمیت این نوع ممبران‌ها داشت. با توجه به اهمیت موضوع ممبران‌های فتوکاتالیست، چشم‌انداز وسیع و روشی را می‌توان در آینده نزدیک در راستای بهبود خواص این ممبران‌ها پیش‌بینی نمود. مطالعه مواد مختلف با خاصیت فتوکاتالیستی، به کارگیری سایر تکنیک‌های تولیدی موجود، بهره‌گیری از مواد مختلف همچون سیلیکا و زیرکونیا جهت تولید ترکیبات کامپوزیتی، استفاده از انواع دوپینت‌های فلزی چون نقره و آهن و غیرفلزی مانند نیتروژن و کربن می‌تواند از جمله راه‌های بهبود خواص ممبران‌های فتوکاتالیست باشد. تنوع پژوهش‌های در حال انجام مرتبط با این موضوع در دنیا نیز نشان از اهمیت بیش از پیش بحث مبران‌های فتوکاتالیست و پتانسیل کاربردی آن دارد. گروه حاضر در این مقاله نیز در راستای بهبود خواص ممبران‌های فتوکاتالیست تیتانیایی، پروژه‌های متنوعی را انجام داده و هم‌اکنون بحث ممبران‌های فتوکاتالیست کامپوزیتی از دیگر پژوهش‌های در حال انجام توسط یک گروه پژوهشی شامل نویسنده‌گان این مقاله است. این تحقیقات به تازگی در ایران آغاز شده که همین تیم تحقیقاتی در گروه سرامیک دانشگاه علم و صنعت ایران به آن مشغول هستند. مقاله حاضر می‌تواند به عنوان راه‌گشایی برای طرح اهمیت موضوع پژوهش برای دانشجویان و محققین داخل کشور باشد.

#### مراجع

۱. حسین سرپولکی، "سرامیک‌ها در هزاره جدید از دیدگاه پروفسور R. E. Newnham"، خبرنامه سرامیک ایران، فصل ۶۲ شماره ۲۰، تابستان ۸۲ دانشگاه علم و صنعت ایران.
۲. Xiwang Zhang, Alan Jianhong Du, Peifung Lee, Darren Delai Sun, James O. Leckie, "TiO<sub>2</sub> nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water", Journal of Membrane Science 313 (2008) 44–51.
۳. علی عالم، حسین سرپولکی، حسین قصاعی، "نقش و اهمیت کاربرد ممبران‌ها در صنعت تصفیه آب"، فصلنامه سرامیک ایران، سال سوم، شماره ۸ و ۹، صفحه ۴۵-۳۵، زمستان ۸۵ و بهار ۸۶.
۴. Y. S. Lin, "Microporous and dense inorganic membranes: current states and prospective",

- separation and purification technology, 25 (2001) 39–55.
5. M. Mulder, Basic principles of membrane technology, 1996.
  6. R. Molinari, M. Mungari, E. Drioli, A. Di Paola, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello, "Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification", *Catalysis Today*, 55 (2000) 71–78.
  7. V. M. Kochkodan, E. A. Rolya, and V. V. Goncharuk, "Photocatalytic Membrane Reactors for Water Treatment from Organic Pollutants", *Journal of Water Chemistry and Technology*, 31(4) (2009) 227–237.
  8. Walter A. Zeltner, PhD Dean T. Tompkins, PhD, PE, "Shedding Light on Photocatalysis", American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc. ([www.ashrae.org](http://www.ashrae.org)), 2005, Volume 111, Part 2.
  9. Dmitry G. Shchukin, Rachel A. Caruso, Inorganic macroporous films from preformed nanoparticles and membrane templates: synthesis and investigation of photocatalytic and photoelectrochemical properties. *J. Advanced functional materials* 13 (2003) 789.
  10. CUI Peng, ZHAO Xianzhi, ZHOU Minjie, WANG Longde, "Photocatalysis–Membrane Separation Coupling Reactor and Its Application", *Chinese journal of catalysis*, 27(9) (2006) 752–754.
  11. WWW.BCC.com
  12. Kang Li, Ceramic Membranes for Separation and Reaction, John Wiley & Sons, 2007.
  13. Anne Julbe, David Farrusseng, Christian Guizard, "Porous ceramic membranes for catalytic reactors-overview and new ideas", *Journal of Membrane Science* 181 (2001) 3–20.
  14. Sylwia Mozia, "Separation and Purification Technology", *Separation and Purification Technology* 73 (2010) 71–91.
  15. Sylwia Mozia, Maria Tomaszecka, Antoni W. Morawski, "Photocatalytic membrane reactor (PMR) coupling photocatalysis and membrane distillation—Effectiveness of removal of three azo dyes from water", *Catalysis Today* 129 (2007) 3–8.
  16. Sylwia Mozia, Antoni W. Morawski, "Hybridization of photocatalysis and membrane distillation for purification of wastewater", *Catalysis Today* 118 (2006) 181–188.
  17. Raffaele Molinari, Cesare Grande, Enrico Drioli, Leonardo Palmisano, Mario Schiavello, "Photocatalytic membrane reactors for degradation of organic pollutants in water", *Catalysis Today* 67 (2001) 273–279.
  18. Raffaele Molinari, Leonardo Palmisano, Enrico Drioli, Mario Schiavello, "Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification", *Journal of Membrane Science* 206 (2002) 399–415.
  19. Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W.K. Chow, Chris Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *water research* 44 (2010) 2997–3027.
  20. Amy L. Linsebigler, Guangquan Lu, John T. Yates, "Photo catalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms and selected results", *J. Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
  21. J. Ryu, W. Choi, K.-H. Choo, "A pilot-scale photocatalyst-membrane hybrid reactor: performance and characterization", *Water Science & Technology*, 2005, 51(6–7), 491–497, QIWA Publishing.
  22. B. Kalweit, "Photocatalysis: an analysis of its application and market potential", USA, 1998.
  23. Michael Birnie, Saffa Riffat, and Mark Gillott, "Photocatalytic reactors: design for effective air purification", *International Journal of Low Carbon Technologies* 1/1.
  24. Haimin Zhang, Xie Quan, Shuo Chen, Huimin Zhao, Yazhi Zhao, "Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water", *Separation and Purification Technology* 50 (2006) 147–155.
  25. Ignazio Renato Bellobono, Franca Morazzoni, and Paola Maria Tozzi, "Photocatalytic membrane modules for drinking water purification in domestic and community appliances", *International Journal of Photoenergy* 7 (2005) 109–113.
  26. Daniela Lisi, Self-cleaning Glass, 2001/2002.
  27. Sarah M. Mercer, Heterogeneous Photocatalysis, Ottawa, Canada, 2006.
  28. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and selected results", *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
  29. Harvey Malloy, "Environmentally friendly", ceramic tile, Ceramic Industry; Sep. 1999, 149, 10, Business Module.
  30. Umar Ibrahim Gaya, Abdul Halim Abdulla, "Heterogeneous Photocatalytic degradation Of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review Of Fundamentals, Progress and Problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12.
  31. U. Cernigoj, U. L. Stangar, P. Trebse, U. O. Krasovec, S. Gross, "Preparation and photoelectric properties of ordered mesoporous titania thin films" *Thin Solid Films* 495 (2006) 327–332.
  32. Richard J.Higgins, Bruce A.Bishop, Robert L.Goldsmith, "A Photocatalytic Membrane Reactor for Enhanced Destruction of Chloro-organics In Aqueous Media", CeraMen Corporation.
  33. Titanium-Oxide Photocatalyst, Three Bond Technical News Issued, 2004. Mechanisms,



- and Selected Results", Chem. Rev 95 (1995) 735-758.
34. Sylwia Moziaa, Antoni W. Morawskia, Masahiro Toyodab, Michio Inagakic, "Application of anatase-phase TiO<sub>2</sub> for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor", Desalination 241 (2009) 97-105.
35. Ali Alem, Hossein Sarpoolaky, Mehrdad Keshmiri, "Sol-gel preparation of titania multilayer membrane for photocatalytic applications", Ceramic international 35(5) (2009) 1837-1843.
۳۶. عالیه افضل القوم، تاثیر عملیات حرارتی بر خاصیت فتوکاتالیستی تیتانیای مزوپوروس منظم، پایان نامه کارشناسی، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۸۸.
۳۷. محمد مظلوم، تاثیر شرایط سنتز و افزودنی‌ها بر خواص فتوکاتالیستی تیتانیای نانوساختار، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۸۸.
38. Mahshid Pourmand, Nima Taghavinia, "TiO<sub>2</sub> nanostructured films on mica using liquid phase deposition", Materials Chemistry and Physics 107 (2008) 449-455.
39. Houman Yaghoubi, Nima Taghavinia, Eskandar Keshavarz Alamdar, "Self cleaning TiO<sub>2</sub> coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties", Surface & Coatings Technology 204 (2010) 1562-1568.
40. E. Ghadiri, P. Rohani, N. Taghavinia, M. R. Aghabozorg, A. Irajizad, "Self-standing hybrid hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> nanofibers for photocatalytic applications", Submitted to Appl. Catal. B.
41. R. Mohammadpour, A. Iraji-zad, M. M. Ahadian, N. Taghavinia, A. Dolati, "Comparison of various anodization and annealing conditions of titanium dioxide nanotubular film on MB degradation", Euro. Phys. J. In press.
42. S. Shadmehr, S. M. Mahdavi, N. Taghavinia, A. Azarian, "Growth of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by pulsed laser ablation (PLA) in liquid media and study of photocatalytic properties", Int. J. Modern Phys. B 22 (2008) 3193-3200.
43. M. Kh. Aminian, N. Taghavinia, A. Iraji zad, S. M. Mahdavi and M. Chavoshi, "Synthesis of Titania Nanofibers for Photocatalytic Applications", Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry 37 (2007) 457-460.
44. S. N. Hosseini, S. M. Borghei, M. Vossoughi and N. Taghavinia, "Immobilization of TiO<sub>2</sub> on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol", Appl. Catal. B. 73 (2007) 327-336.
45. M. Khajeh Aminian, N. Taghavinia, A. Irajizad, S. M. Mahdavi, "Adsorption of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass fibers", J. Phys. Chem. C. 194 (2007) 9794-9798.
۴۶. مژگان چاوشی و نیما تقی، ساخت نانو ذرات TiO<sub>2</sub> جهت پوشش‌های خود تمیز شونده، مجموعه مقالات اولین کنفرانس فناوری نانو منطقه جنوب، ۲۰-۱۸ بهمن ۱۳۸۵، شیراز.
۴۷. محسن خواجه امینیان، نیما تقی نیا، اعظم ایرجی زاد، سید محمد مهدوی، ساخت نانورشتہ های TiO<sub>2</sub> با ساختار فرکتالی برای کاربردهای فتوکاتالیستی، مجموعه مقالات کنفرانس سالانه فیزیک، ۱۳۸۵، شاهروド، صفحات ۵۶-۵۴.
۴۸. مهشید پورمند، مژگان چاوشی، نیما تقی نیا، "ساخت و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک در اکسید تیتانیوم"، مجموعه مقالات هفتمین سمینار مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ۱۳۸۵، اصفهان، صفحات ۷۰۳-۷۰۸.
۴۹. محسن خواجه امینیان، نیما تقی نیا، اعظم ایرجی زاد، سید محمد مهدوی، "ثبیت نانو ذرات TiO<sub>2</sub> بر روی الیاف شیشه‌ای جهت خواص فتوکاتالیستی"، مجموعه مقالات هفتمین سمینار مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ۱۳۸۵، اصفهان، صفحات ۱۰۱۱-۱۰۱۹.
۵۰. مژگان چاوشی، نیما تقی نیا، "لایه‌نشانی نانو ذرات TiO<sub>2</sub> به روش الکتروفورسیس و بررسی خاصیت فتوکاتالیستی آن"، مجموعه مقالات هفتمین سمینار مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ۱۳۸۵، اصفهان، صفحات ۱۰۲۱-۱۰۲۸.
۵۱. رقیه قاسم پور، نیما تقی نیا، اعظم ایرجی زاد و سید محمد مهدوی، "ساخت و بررسی لایه‌های TiO<sub>2</sub> به روش سل-زل"، مجموعه مقالات کنفرانس فیزیک، ۱۳۸۳، تهران، صفحات ۳۷۲-۳۷۴.
52. Ehsan Saljoughi, Mohtada Sadrzadeh, Toraj Mohammadi, "Effect of preparation variables on morphology and pure water permeation flux through asymmetric cellulose acetate membranes", Journal of Membrane Science 326 (2009) 627-634.
53. Morteza Asghari, Toraj Mohammadi, Armin Samimi and Majid Fouladi, "Ion-exchanged zeolite X membranes: synthesis and characterization, Membrane Technology (2008) 9-11.



54. Mansoor Kazemimoghadam, Toraj Mohammadi, "Separation of water/UDMH mixtures using hydroxysodalite zeolite membranes", Desalination 181 (2005) 1-7.
55. Mansoor Kazemimoghadam, Toraj Mohammadi, "Preparation of NaA zeolite membranes for separation of water/UDMH mixtures", Separation and Purification Technology 47 (2006) 173-178.
56. Toraj Mohammadi, Afshin Pak, Mehrdad Karbassian, Masoud Golshan, "Effect of operating conditions on microfiltration of an oil-water emulsion by a kaolin membrane", Desalination 168 (2004) 201-205.
57. Mansoor Kazemimoghadam, Toraj Mohammadi, "Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry", Desalination 204 (2007) 213-218.
58. Mansoor Kazemimoghadam, Afshin Pak, Toraj Mohammadi, "Dehydration of water/1-1 dimethylhydrazine mixtures by zeolite membranes", Microporous and Mesoporous Materials 70 (2004) 127-134.
59. Toraj Mohammadi, "Chemical cleaning of a polyamide membrane", Desalination 139 (2001) 381.
60. Mansoor Kazemimoghadam, Toraj Mohammadi, "Synthesis of MFI zeolite membranes for water desalination", Desalination 206 (2007) 547-553.
61. Toraj Mohammadi, Afshin Pak, "Making zeolite A membrane from kaolin by electrophoresis", Microporous and Mesoporous Materials 56 (2002) 81-88.
62. Toraj Mohammadi, Ehsan Saljoughi, "Effect of production conditions on morphology and permeability of asymmetric cellulose acetate membranes", Desalination 243 (2009) 1-7.
63. Mohammad Ali Alaei, Toraj Mohammadi, "Preparation and characterization of  $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3-\delta$  perovskite type membrane", Membrane Technology (2009) 7-11.
64. Elham Gorouhi, Mohtada Sadrzadeh, Toraj Mohammadi, "Microfiltration of oily wastewater using PP hydrophobic membrane", Desalination 200 (2006) 319-321.
65. M. Asghari, T. Mohammadi, R. F. Alamdar, F. Agend, "Thin-layer template-free polycrystalline mordenite membranes on cylindrical mullite supports", Microporous and Mesoporous Materials 114 (2008) 148-154.
66. A. A. Jalali, F. Mohammadi, S. N. Ashrafizadeh, "Effects of Process Conditions on Cell Voltage, Current Efficiency and Voltage Balance of a Chlor-Alkali Membrane Cell", Desalination (2009)
67. S. N. **Ashrafizadeh**, Z. Khorasani, "Ammonia removal from aqueous solutions using hollow-fiber membrane contactors", Chemical Engineering Journal, Volume 162, Issue 1, 1 August 2010, Pages 242-249.

۶۸. علی عالم، بررسی و ساخت مembrان‌های تیتانیایی نانوساختار، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۸۶.

69. Ali Alem, Hossein Sarpoolaky, Mehrdad Keshmiri, "Titania ultrafiltration membrane: preparation, characterization and photocatalytic activity". J. European ceramic society 29 (2009) 629- 635.
70. Ali Alem, Hossein Sarpoolaky, The effect of silver doping on photocatalytic properties of titania multilayer membranes, Solid State Sciences 12 (2010) 1469-1472.
71. علی اکبر حبیب‌پناه، ساخت و بررسی خواص مembrان‌های کامپوزیتی نانوساختار تیتانیا-آلومینا، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، ۱۳۸۸.
72. Shiping Xu, Xiwang Zhang, Jiawei Ng and Darren Delai Sun, "Preparation and application of  $TiO_2/Al_2O_3$  microspherical photocatalyst for water treatment", water science and technology; water supply 2009.
73. Hyeok Choi a, Elias Stathatos b, Dionysios D. Dionysio, "Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic  $TiO_2$  films and  $TiO_2/Al_2O_3$  composite membranes for environmental applications", Applied Catalysis B: Environmental 63 (2006) 60-67.

