

# ممبران‌های فوتوکاتالیستی

## انواع، خواص، کاربرد

سپیده پوره‌اشم، وحیده تاجر کجینه‌باف، حسین سرپولکی

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 فوتوکاتالیست‌ها 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 فوتوکاتالیست می‌توان محیط مورد نظر را از آلاینده‌های آلی و میکروارگانیسم‌ها پاک‌سازی کرد و محصولات و مواد جانبی واکنش فوتوکاتالیستی را نیز از محیط خارج نمود. در مقاله حاضر، نگاهی اجمالی به ممبران‌های فوتوکاتالیست، 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 فوتوکاتالیست، به تعدادی از کارهای پژوهشی صورت گرفته در این راستا توسط سایر محققین و گروه حاضر اشاره شده است.

**کلمات کلیدی:** ممبران، فوتوکاتالیست، ممبران‌های فوتوکاتالیست، راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی، تیتانیا، تصفیه آب.

### ۱ - مقدمه

افزایش بی‌رویه جمعیت از مهمترین مشکلات فزاینده در قرن بیست و یکم است و بی شک آب یکی از مهمترین کلیدهای زنده ماندن 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  $۱۰^۳$  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 بایستی تامین شود؟ راه‌های گوناگونی برای رسیدن به این مهم در چشم‌انداز دولت‌های مختلف جهان قرار گرفته است. بی شک 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 [۱].

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 فرآیندهایی 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 رسوب‌گیری توسط آلاینده‌هاست [۶-۲].

از سوی دیگر با استفاده از خواص ارزشمند فوتوکاتالیستی مواد، امکان تخریب آلاینده‌ها و یا تبدیل آن‌ها به موادی که توسط میکروارگانیزم‌ها تجزیه می‌شوند، فراهم می‌شود. در تکنولوژی فوتوکاتالیست‌ها، از تابش فرابنفش و یا نور خورشید برای تجزیه و متلاشی کردن مواد آلی استفاده می‌شود. از روش‌های فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیستی راهی برای حل مشکلات مذکور خواهد بود که کاربرد آن در اروپا و آمریکا موفقیت‌آمیز گزارش شده است. این سیستم مرکب، از خواص فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیستی با سیستم ممبرانی میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس و تراوش تبخیری<sup>۱</sup> می‌تواند به دست آید [۶، ۷، ۱۰].

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 فوتوکاتالیست به دلیل دارا بودن ویژگی‌های برتر تقاضای بیشتری را به خود اختصاص دهند [۱۱].

<sup>1</sup> Pervaporation

## ۲- انواع ممبران‌ها

ممبران‌ها 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 آلی (پلیمری) و غیر آلی (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. گراדיان فشار، پتانسیل الکتریکی، غلظت و دما از انواع نیروهای محرکه برای فرآیندهای ممبرانی هستند. ممبران‌ها با نیروی محرکه فشاری بر اساس اندازه حفره خود به اسمز معکوس، نانوفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون تقسیم‌بندی می‌شوند؛ در ترتیب ذکر شده اندازه حفره‌های ممبران افزایش می‌یابد [۵، ۱۱، ۱۲].

## ۳- ممبران‌های فوتوکاتالیستی

### ۳-۱- معرفی

ممبران‌های فوتوکاتالیست در حقیقت سیستم‌هایی هستند که امکان استفاده از خواص فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیستی‌شان 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، ۱۹-۱۴].

### ۳-۱-۱- خواص ممبران‌های فوتوکاتالیست

- از مهمترین خواص ممبران‌های فوتوکاتالیست می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۷، ۱۰، ۱۹-۱۴]:
- عملکرد فوتوکاتالیستی و جداسازی ممبران در یک سیستم یکپارچه که به طور پیوسته قابل استفاده است، صورت می‌گیرد.
  - استفاده موثر از نور فرابنفش و فعالیت فوتوکاتالیستی با محدود کردن فوتوکاتالیست 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 تصفیه‌شده، لازم نبوده و از مزایای آن، صرفه‌جویی در هزینه‌ها و کاهش ابعاد تاسیسات است.
  - امکان استفاده مجدد از فوتوکاتالیست در دفعات بعدی تصفیه وجود داشته و در واقع، مشکل جداسازی ذرات معلق فوتوکاتالیست از سوسپانسیون حذف می‌شود.
  - به دلیل کاهش مقاومت در برابر انتقال جرم بین حجم سیال و سطح فوتوکاتالیست، سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

### ۳-۱-۲- کاربرد ممبران‌های فوتوکاتالیست

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

نسبت به آن بی‌توجه بود. نمونه‌هایی از این آلودگی‌ها به شرح زیر است:

- آلودگی‌های آب در اثر فاضلاب‌های صنعتی و خانگی
  - بیماری‌های تنفسی به وسیله آلاینده‌های هوا مانند  $SO_x$  و  $NO_x$
  - آلاینده‌های 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 فوتوکاتالیست‌ها، از تابش فرابنفش برای تجزیه و متلاشی کردن مواد آلی استفاده می‌شود. عملکرد فوتوکاتالیست‌ها را می‌توان به ۵ دسته اصلی تقسیم نمود [۲۱]:
- پاک‌سازی آب
  - جلوگیری از آلودگی
  - خواص آنتی‌باکتریال
  - از بین بردن بوی نامطلوب
  - پاک‌سازی هوا

ممبران‌های فوتوکاتالیست کاربرد گسترده‌ای در کنترل و بهبود محیط زیست دارند و آلاینده‌هایی که توسط ممبران‌های فوتوکاتالیست تخریب می‌شوند، گستره وسیعی از ترکیبات آلی و غیرآلی و حتی عوامل بیماری‌زا مانند ویروس‌ها و باکتری‌ها را شامل می‌شوند.

محیط کاربرد ممبران‌های فوتوکاتالیست به دو دسته کلی تقسیم می‌شود: (۱) محیط‌های گازی و (۲) محیط‌های آبی [۲۱]. در محیط‌های گازی، از ممبران‌های فوتوکاتالیست برای تصفیه هوای اتاق، پاک‌سازی محیط‌های آلوده و اتمسفرهای صنعتی و در محیط‌های آبی برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی، تصفیه آب آشامیدنی، کاربردهای خانگی و تولید آب‌های فوق‌العاده تمیز استفاده می‌شود [۲۲].

هوای داخل اتاق یکی از عوامل موثر در سلامتی است و راه‌های جلوگیری از آلودگی هوای اتاق به سه دسته تقسیم می‌شود: (۱) از بین بردن منبع آلودگی و یا کنترل مواد خروجی از آن، (۲) تهویه و (۳) پاک‌سازی هوا. اگرچه روش سوم را نمی‌توان جایگزین روش اول و دوم دانست؛ ولی روش پاک‌سازی، راه حل مناسبی برای حل مشکلات است. معمولاً پالایند‌های هوا درون دریچه‌ها و منافذ هواکش قرار می‌گیرند و یا به صورت یک دستگاه قابل حمل در داخل اتاق قرار داده می‌شوند. سیستم‌هایی که استفاده تجاری دارند، شامل فیلتراسیون، رسوب‌گیری الکترواستاتیکی، تولیدکننده ازن، تبادل‌گرهای یونی و میکروپوش‌های فرابنفش هستند. تکنولوژی فوتوکاتالیست‌ها دارای محصولات تجاری در حال رشدی است که تمایل به استفاده از آن‌ها در سال‌های اخیر افزایش چشم‌گیری داشته‌است [۲۳].

لازم به ذکر است با توجه به سرعت بالای صنعتی شدن در دهه‌های گذشته، تامین آب آشامیدنی با کیفیت به عنوان منبعی گران‌بها مورد توجه قرار گرفته است. همچنین، آلودگی منابع آب با مواد شیمیایی آلی خطرناک که در صنعت و کشاورزی استفاده می‌شوند، یک مشکل جدی است. صنایع غذایی، داروسازی، رنگرزی پارچه، آفت‌کشی و غیره حجم زیادی از فاضلاب‌ها را تولید می‌کنند و از بزرگترین آلاینده‌های صنعتی به شمار می‌آیند. کمیابی منابع طبیعی آب در جهان زمینه‌ساز گسترش روش‌های تصفیه آب شده است تا این منابع حفظ و نگهداری شوند [۲، ۲۴، ۲۵].

### ۳-۱-۳- خواص فوتوکاتالیستی

فوتوکاتالیست به موادی گفته می‌شود که به منظور تشدید سرعت یک واکنش نوری به عنوان یک کاتالیست استفاده می‌شوند و یا به موادی گفته می‌شود 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 فوتوکاتالیست‌ها، از تابش فرابنفش برای تجزیه و متلاشی کردن مواد آلی استفاده می‌شود و خواص سوپراکسیدوسی که فوتوکاتالیست روی سطح مواد ایجاد می‌کند، باعث ایجاد خواص ضد مه، ضد عفونی‌کنندگی، بوزدایی، پاک‌سازی، تصفیه آب و هوا می‌گردد [۲۶]. بطور کلی ۵ مرحله اساسی در واکنش‌های فوتوکاتالیستی وجود دارد:

۱- انتقال واکنش‌کننده‌ها از محیط به سطح فوتوکاتالیست

۲- جذب واکنش‌کننده

۳- انجام واکنش شامل:

i. جذب فوتون توسط کاتالیست

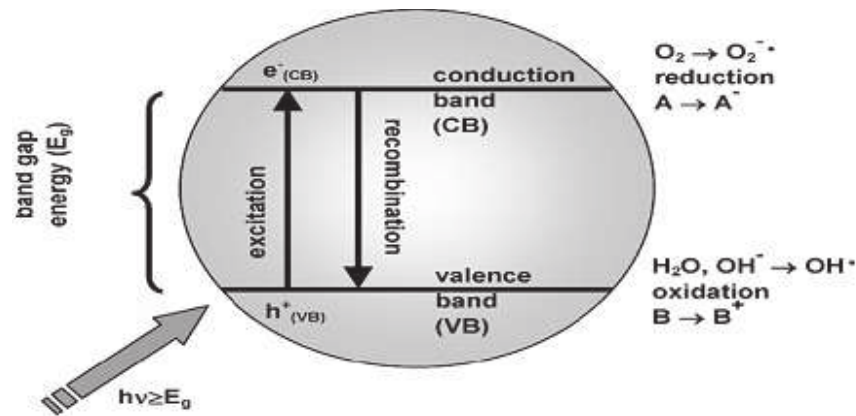
ii. تولید الکترون - حفره

iii. واکنش‌های انتقال الکترون

۴- واجدیی محصولات

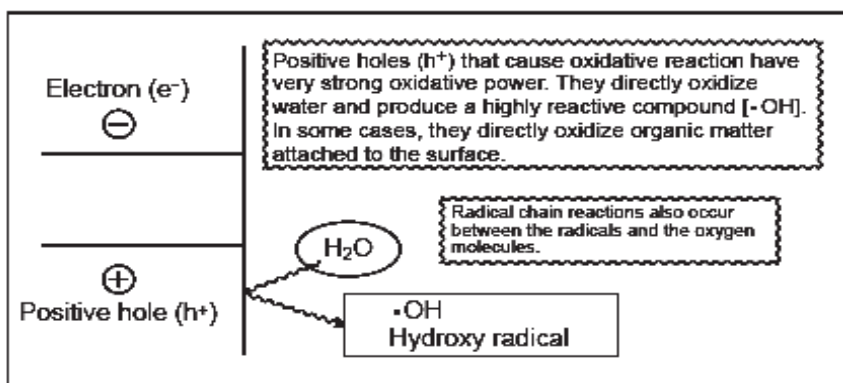
۵- جدایش محصولات از سطح جدایش کاتالیست محیط [۲۷].

بطور کلی برای اینکه واکنش فوتوکاتالیستی صورت پذیرد لازم است ابتدا نور با طول موج معینی متناسب با نوار ممنوعه 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 ارمغان خواهد آورد. شکل ۱ شماتیک چگونگی انجام فرایند فوتوکاتالیستی 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 [۲۸-۳۰].

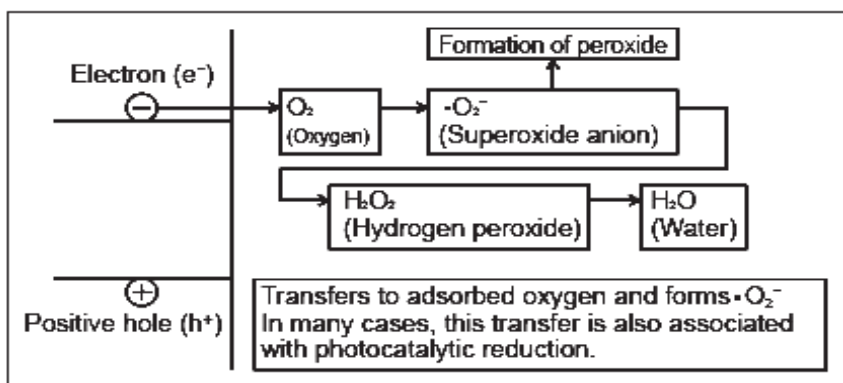


شکل ۱- واکنش‌های اکسایش- احیا روی سطح فوتوکاتالیست [۲۹]

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  $OH^{\cdot}$  می‌شوند که بسیاری از آلودگی‌ها خصوصاً ترکیب‌های آلی را به ترکیب‌های معدنی بی‌ضرر مانند آب،  $CO_2$  و یون‌های دیگر تبدیل می‌کنند. همچنین نقش غیرمستقیم در تولید رادیکال‌های اکسیژن‌داشته و از جفت شدن مجدد الکترون- حفره جلوگیری می‌کنند [۳۱]. مکانیزم‌های اکسایش و احیا به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده است [۲۹ و ۳۲].



Oxidation mechanism



Reduction mechanism

شکل ۲- مکانیزم‌های اکسایش- احیا [۲۹]

### ۲-۳- انواع رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی

ترکیب فرآیند جداسازی ممبران‌ها و فوتوکاتالیستی در یک سیستم "رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی"<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-فوتوکاتالیست<sup>۵</sup> برای معرفی آن به کار برده می‌شود؛ ولی از آنجایی که همه این نام‌ها به معنای پیوند فرآیند ممبران با خواص فوتوکاتالیستی است، استفاده از واژه "رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی" مناسب‌تر از سایرین به نظر می‌رسد [۱۴].

"رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی" محتمل‌ترین نوع رآکتورهای قابل استفاده برای تصفیه هستند. رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی را می‌توان به دو گروه کلی تقسیم نمود [۷]:

- رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی<sup>۶</sup> که اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها و جداسازی محلول مورد تصفیه توسط ممبران در گام‌هایی جداگانه انجام می‌گیرد.

- رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب<sup>۷</sup> که تخریب فوتوکاتالیستی 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

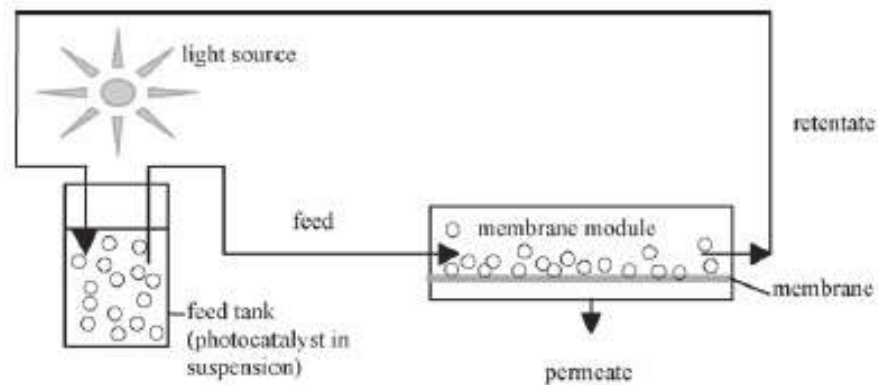
<sup>5</sup> photocatalysis- ultrafiltration reactor

<sup>6</sup> sequential PMRs

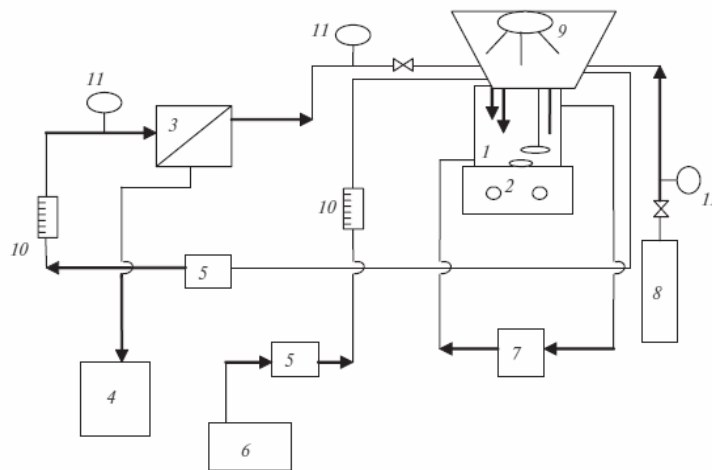
<sup>7</sup> combined PMRs

### ۳-۲-۱- رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی

در این رآکتورها، ابتدا اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها صورت گرفته و سپس محلول حاصل به قسمت تصفیه ممبران تغذیه می‌گردد. شکل ۳ و ۴ نمایشی از رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی 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 فوتوکاتالیستی 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 پس‌زده‌شده توسط ممبران دوباره به سیستم رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی باز می‌گردد. به منظور فعال کردن فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، اکسیژن به سیستم وارد می‌شود [۷ و ۱۴].



شکل ۳- استفاده از رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی: تابش فرابنفش به مخزن محلول حاوی فوتوکاتالیست‌های معلق در آن [۱۴]

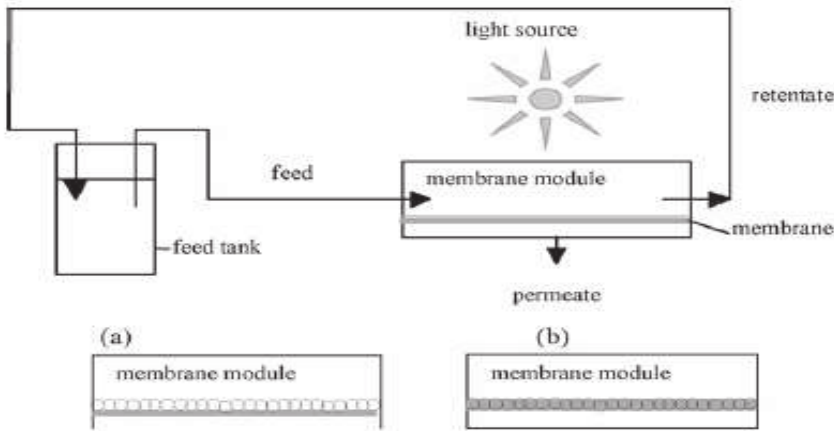


شکل ۴- نمایشی از رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی متوالی: (۱) مخزن گردان (۲) واحد اختلاط (۳) ممبران (۴) منبع ذخیره مواد نفوذ کرده از ممبران (۵) پمپ (۶) منبع تغذیه (۷) ترموستات (۸) مخزن اکسیژن (۹) لامپ UV (۱۰) جریان سنج (۱۱) فشار سنج [۷].

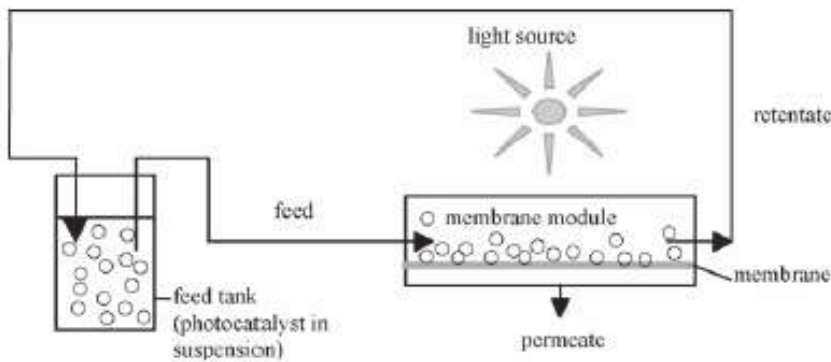
### ۳-۲-۲- رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی مرکب

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

فرابنفش قرار می‌گیرد. مواد نفوذ کرده از ممبران در قسمت خارجی سیستم جمع‌آوری 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 [۶، ۷، ۱۴، ۲۱].



الف

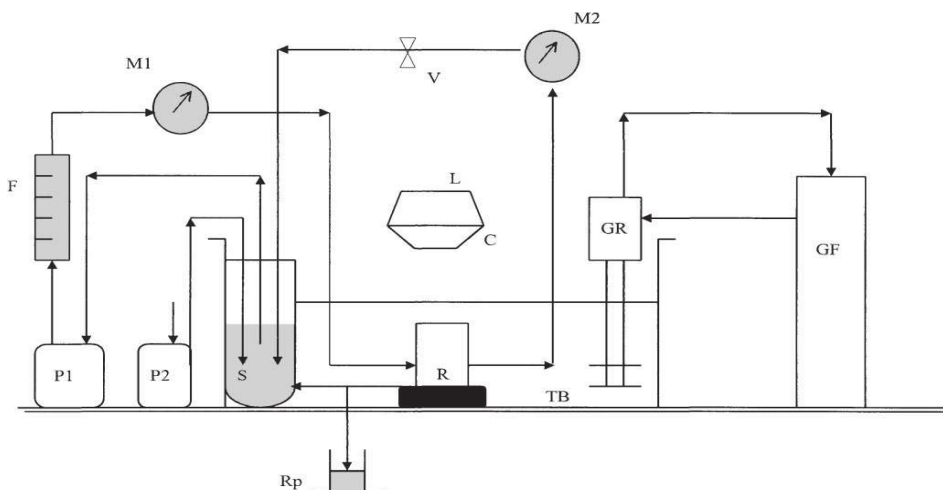


ب

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) جریان‌سنج؛ (M1 و M2) فشارسنج؛ (S)

مخزن گردان؛ (P1) پمپ؛ (P2) پمپ هوا 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 ترموستاتی؛

(TB) حمام آب ترموستاتیکی؛ (GF) گروه مبرد [۶]



### ۳-۲-۳- انواع ممبران‌های فوتوکاتالیست

هنگامی که از ممبران‌های فوتوکاتالیست استفاده می‌شود، باید ممبران تحت تابش نور فرابنفش قرار گیرد؛ ترکیبات آلی موجود در محلول تغذیه‌شده تحت تابش نور فرابنفش بر سطح و یا در داخل حفرات ممبران تجزیه می‌شوند و منبع نوری در سمت تغذیه قرار گرفته‌است. مواد نفوذ کرده از ممبران حاوی حلال، محصولات تجزیه، فرآورده‌های 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 رسوب‌گیری ممبران و افزایش فلاکس مواد نفوذکننده است. در نتیجه، اگر از ممبران‌های پلیمری استفاده می‌شود، احتمال تخریب ممبران به وسیله نور فرابنفش و یا رادیکال‌های آزاد وجود دارد؛ در حالی که، ممبران‌های سرامیکی و یا فلزی پایداری بیشتری دارند. در راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیستی که ممبران آن از لایه نشانی پوششی با خاصیت فوتوکاتالیستی بر زیرپایه ساخته شده‌است، ممبران به عنوان جایگاهی برای انجام واکنش‌های فوتوکاتالیستی و همچنین مانعی در برابر مولکول‌های موجود در مایع (ترکیبات اولیه، محصولات واکنش و فرآورده‌های جانبی تجزیه آن‌ها) عمل می‌کند. وقتی از ممبرانی با خواص فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیست‌های 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 حفرات 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 ظرفیت پر شده 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].

ممبران‌های فوتوکاتالیستی از مواد و با روش‌های مختلف ساخته می‌شوند و معمولاً از همان فوتوکاتالیست‌های معمول در فرآیندهای فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود که نیمه‌هادی‌های مختلفی از جمله اکسیدهای  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CeO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و سولفیدهای  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$  و غیره را شامل می‌شود. همچنین، گزارش‌هایی از فوتوکاتالیست‌های کامپوزیتی مانند  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ti/RuO}_2$ ,  $\text{ZnO-ZnS}$  و یا کامپوزیت‌های  $\text{TiO}_2$  به همراه مواد افزودنی مانند  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  و غیره نیز ارائه شده است [۵، ۱۱، ۳۴، ۳۵].

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

تیتانیا در میان نیمه‌هادی‌ها مزایایی چون پایداری فوتوشیمیایی زیاد، هزینه کم، غیر سمی بودن و امکان فعال شدن با نور خورشید را داراست. تیتانیا شاخص شکست و درجه شفافیت بالایی در محدوده طیف مرئی نور دارد. اگرچه  $\text{TiO}_2$  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- غیر سمی و زیست سازگار

### ۳-۳- بررسی برخی پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه ممبران‌های فوتوکاتالیست

در ایران طی سال‌های اخیر تحقیقات بسیاری در خصوص سل‌ها، ذرات و پوشش‌های تیتانیایی و خواص فوتوکاتالیستی آن‌ها [۳۶-۵۱] و همچنین، انواع غشاها و ممبران‌های مختلف پلیمری و سرامیکی [۵۲-۶۷] صورت گرفته است. اما پژوهش‌های محدودی در زمینه ممبران‌های سرامیکی تیتانیایی با خواص فوتوکاتالیستی انجام شده است [۳۵-۶۸-۷۱]. راکتور ممبران‌های فوتوکاتالیست دارای ممبران‌های فوتوکاتالیست برای جداسازی ترکیبات آلی مختلف مانند سدیم دو دسیل بنزووات، مواد رنگی، فنول‌ها، کلروفنول‌ها، ۴-نیتروفنول‌ها، تری‌کلراتین و مواد دیگر از آب هستند [۷، ۱۴، ۲۶]. ممبران‌های فوتوکالیست از مواد و بر اساس روش‌های مختلف قابل تولید است ولی از آنجا که در میان مواد مختلف تیتانیا از خاصیت فوتوکاتالیستی بسیار ارزنده‌ای برخوردار است، در سال‌های اخیر کاربرد چشمگیری از این ماده در صنعت ممبران‌های فوتوکاتالیست 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 فوتوکاتالیست تیتانیایی که در داخل و یا خارج از کشور انجام شده، نشان می‌دهد.

جدول ۱- نتایج برخی پژوهش‌های انجام شده در زمینه ممبران‌های فوتوکاتالیست

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



سنتز 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 فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیست، تکنولوژی مناسب و زیست‌سازگار برای تصفیه محیط‌های مختلف است که می‌تواند زمان باقی‌ماندن آلاینده‌ها در رآکتور ممبران‌های فوتوکاتالیست را کنترل کند؛ در نتیجه، راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیست و روش تولید ممبران‌ها انجام شده است. مطالعه بر پژوهش‌های صورت گرفته نشان می‌دهد در میان مواد فوتوکاتالیست، تیتانیا و در بین روش‌های تولید، فرایند سل-ژل به عنوان بهترین انتخاب جهت تولید ممبران‌های فوتوکاتالیست 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 فوتوکاتالیست بوده و به صورت پوشش بر سطح زیرپایه‌های مختلف علاوه بر ارائه خاصیت فوتوکاتالیستی، زمینه جداسازی مواد مختلف را نیز فراهم می‌آورد.

به‌منظور 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 فوتوکاتالیست، چشم‌انداز وسیع و روشنی را می‌توان در آینده نزدیک در راستای بهبود خواص این ممبران‌ها پیش‌بینی نمود. مطالعه مواد مختلف با خاصیت فوتوکاتالیستی، به‌کارگیری سایر تکنیک‌های تولیدی موجود، بهره‌گیری از مواد مختلف همچون سیلیکا و زیرکونیا جهت تولید ترکیبات کامپوزیتی، استفاده از انواع دوپنت‌های فلزی چون نقره و آهن و غیرفلزی مانند نیتروژن و کربن می‌تواند از جمله راه‌های بهبود خواص ممبران‌های فوتوکاتالیست باشد. تنوع پژوهش‌های در حال انجام مرتبط با این موضوع در دنیا نیز نشان از اهمیت بیش از پیش بحث ممبران‌های فوتوکاتالیست و پتانسیل کاربردی آن دارد. گروه حاضر در این مقاله نیز در راستای بهبود خواص ممبران‌های فوتوکاتالیست تیتانیایی، پروژه‌های متنوعی را انجام داده و هم‌اکنون بحث ممبران‌های فوتوکاتالیست کامپوزیتی از دیگر پژوهش‌های در حال انجام توسط یک گروه پژوهشی شامل نویسندگان 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 به‌عنوان 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"، خبرنگار سرامیک ایران، فصل ۶، شماره ۲۰، تابستان ۸۲، دانشگاه علم و صنعت ایران.
2. Xiwang Zhang, Alan Jianhong Du, Peifung Lee, Darren Delai Sun, James O. Leckie, "TiO2 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 قصابی، "نقش و اهمیت کاربرد ممبران‌ها در صنعت تصفیه آب"، فصلنامه سرامیک ایران، سال سوم، شماره ۸ و ۹، صفحه ۳۵-۳۵، زمستان ۸۵ و بهار ۸۶.
4. 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), 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 Tomaszewska, 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. Morawska, 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 Sarpooolaky, 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 فوتوکاتالیستی 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 فوتوکاتالیستی 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 Alamdari, "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. Irajzi-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. Irajzi 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 تقوی، 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 تقوی نیا، اعظم ایرجی زاد، سید محمد مهدوی، ساخت نانورشته های TiO<sub>2</sub> با ساختار فرکتالی برای کاربردهای فوتوکاتالیستی، مجموعه مقالات کنفرانس سالانه فیزیک، ۱۳۸۵، شاهرود، صفحات ۵۴-۵۶.
۴۸. مهشید پورمند، مژگان چاوشی، نیما تقوی 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 تقوی نیا، اعظم ایرجی زاد، سید محمد مهدوی، "تثبیت نانو ذرات TiO<sub>2</sub> بر روی الیاف شیشه‌ای جهت خواص فوتوکاتالیستی"، مجموعه مقالات هفتمین سمینار مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ۱۳۸۵، اصفهان، صفحات ۱۰۱۹-۱۰۱۱.
۵۰. مژگان چاوشی، نیما تقوی نیا، "لایه‌نشانی نانو ذرات TiO<sub>2</sub> به روش الکتروفورسیس و بررسی خاصیت فوتوکاتالیستی آن"، مجموعه مقالات هفتمین سمینار مهندسی سطح و عملیات حرارتی، ۱۳۸۵، اصفهان، صفحات ۱۰۲۸-۱۰۲۱.
۵۱. رقیه قاسم پور، نیما تقوی نیا، اعظم ایرجی زاد و سید محمد مهدوی، "ساخت و بررسی لایه‌های TiO<sub>2</sub> به روش سل-ژل"، مجموعه مقالات کنفرانس فیزیک، ۱۳۸۳، تهران، صفحات ۳۷۴-۳۷۲.
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 BaxSr1-xCo0.8Fe0.2O3-δ 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. Alamdari, 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, "Amonia 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 ممبران‌های 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.
۷۱. علی اکبر حبیب‌پناه، ساخت و بررسی خواص ممبران‌های 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 TiO2/Al2O3 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 TiO2 films and TiO2/Al2O3 composite membranes for environmental applications", *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 60-67.