

بررسی ساختار، عملکرد و کاربرد فوتوراکتورهای

مبتنی بر پایه تیتانیوم دی اکسید

پریا کاظمی^۱، شیوا سالم^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۱/۲۰ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۰۴

پیام‌نگار: s.salem@che.uut.ac.ir

چکیده

فوتوکاتالیست، که از ترکیب دو واژه فوتو به معنی نور و کاتالیست درست شده است، به ماده‌ای گفته می‌شود که به منظور تجزیه آلاینده‌ها، تصفیه فاضلاب‌ها، بهبود کیفیت هوا و تولید گاز هیدروژن به کار گرفته می‌شوند. از میان این مواد، تیتانیوم دی‌اکسید به علت برخورداری از گاف انرژی مناسب، غیرسمی بودن، پایداری نوری و شیمیایی، دسترسی آسان و قیمت نسبتاً ارزان، بیشتر مورد توجه است. یکی از مشکلات این مواد، نحوه جداسازی کاتالیست‌ها پس از پایان عملیات خالص‌سازی است که با بهره‌گیری از روش‌هایی چون رسوب‌گذاری بخار شیمیایی، رسوب‌گذاری بخار فیزیکی، سل-ژل، هیدروترمال و دیگر روش‌ها می‌توان آن‌ها را روی نگهدارنده بی‌اثر پوشش‌دهی و تثبیت کرد. با توجه به نحوه بهره‌گیری از فوتوکاتالیست، فوتوراکتورها به دسته‌های مختلفی تقسیم می‌شوند که از جمله آن‌ها می‌توان به راکتورهای: دوغابی، سیال بستر، ثابت بستر، الیاف نوری و فوتوالکتروشیمیایی اشاره کرد. از میان راکتورهای یادشده، سامانه‌های دوغابی عموماً بیشترین بازده را دارند اما مشکل جداسازی کاتالیست همچنان پابرجاست. راکتورهای ثابت بستر مونولیتی با در نظر گرفتن تمامی عوامل، نسبت به سایر راکتورها عملکرد مناسب‌تری را بروز می‌دهند. در این مقاله مروری، ضمن بررسی ساختار و عملکرد هر یک از انواع فوتوراکتورهای یادشده، نتایج برخی از جدیدترین تحقیقات انجام شده در این زمینه ارائه می‌شود.

کلیدواژه‌ها: فوتوکاتالیست، تیتانیوم دی‌اکسید، نگهدارنده، فوتوراکتور، مونولیت.

۱. مقدمه

سیلیکاژل، نانوذرات بی‌ریخت سیلیکا، کربن فعال و زئولیت‌ها هستند [۲]. هنگامی که پرتو فرابنفش به سطح فوتوکاتالیست می‌تابد، الکترون از نوار ظرفیت^۱ جدا و به جای آن حفره تشکیل می‌شود. جفت‌های الکترون (نوار رسانش)^۲ و حفره (نوار ظرفیت) نقش مؤثری در حذف آلاینده‌ها دارند. واکنش‌های عمده‌ای که در سطح فوتوکاتالیست‌ها برقرار می‌شوند، به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل^۳.

فوتوکاتالیست‌ها عموماً نیمه‌رساناهایی با گاف انرژی کم‌اند و از اکسید فلزاتی چون روی، کادمیم، تنگستن و تیتانیوم به‌دست می‌آیند که به منظور بهبود کیفیت سطح و افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی، غالباً با فلزاتی چون پلاتین، طلا، پالادیم و نقره آغشته می‌شوند [۱]. موادی که به عنوان نگهدارنده فوتوکاتالیست‌ها به کار می‌روند عموماً از جنس الیاف شیشه‌ای، سیلیکای متخلخل،

1. Valance Band
2. Conduction Band
3. Hydroxyl

* ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی

سوپراکسید^۱ و پراکسید^۲ می‌انجامند. واکنش فعال‌سازی گروه‌های اکسیژن‌دار، به‌درهم شکستن ساختار مولکولی و حذف ترکیبات آلاینده‌ها منجر می‌شود [۳].

در روش جداسازی با فرایندهای فوتوکاتالیستی، مواد جداسازی شده مستقیماً تجزیه می‌شوند. از همین رو، به‌مراحل بعدی جداسازی مانند: عملیات ته‌نشینی، جداسازی مغناطیسی و صافش نیاز ندارند. از جمله مهم‌ترین کاربردهای فرایندهای فوتوکاتالیستی می‌توان به جداسازی رنگ‌ها، آفت‌کش‌ها و ریزاندامگانها از پساب‌های صنعتی، کشاورزی و بیمارستانی، بهبود کیفیت هوا از طریق حذف ترکیبات آلی فرار مانند: سولفیدهای آلی، ترکیبات آروماتیک و هیدروکربن‌های آلفاتیک (غیر آروماتیک)، ذخیره گاز کربن‌دی‌اکسید و تولید گاز هیدروژن اشاره کرد [۴و۵]. در این فرایندها، در بسیاری موارد از کاتالیست پودری استفاده می‌شود. پودر اگرچه سطح تماس بیشتری با آلاینده‌ها دارد و موجب افزایش بازده عملیاتی می‌شود، اما در پایان به همراه محصول از سیستم خارج می‌شود و فاقد قابلیت احیای مجدد است. همچنین کاربرد پودر به دلیل سرعت کم ته‌نشینی، هزینه‌های عملیات جداسازی ثانویه را افزایش می‌دهد. به منظور جلوگیری از بروز این مشکلات، بهتر است کاتالیست بر روی یک نگهدارنده تثبیت شود. به همین منظور از روشهای لایه‌نشانی و پوشش‌دهی مانند فرایندهای رسوب‌گذاری بخار شیمیایی، رسوب‌گذاری بخار فیزیکی، سل-ژل، هیدروترمال و دیگر فرایندها استفاده می‌کنند [۶-۸]. یکی از نکات درخور توجه در این زمینه آن است که بین فوتوکاتالیست و نگهدارنده باید پیوند قوی فیزیکی-شیمیایی سطحی برقرار باشد و فرایند تثبیت موجب تأثیر منفی در فعالیت فوتوکاتالیست نشود. در سیستم‌های سوسپانسیون، سطح وسیعی از کاتالیست به دلیل کاهش میزان دریافت انرژی غیرفعال می‌شود. به طوری که میزان نوری که از میان توده فاز مایع عبور می‌کند تا به سطح کاتالیست برسد، کاهش می‌یابد. از این رو با تثبیت کاتالیست روی نگهدارنده می‌توان ویژگی‌هایی مانند میزان دریافت نور و تخلخل سطح را افزایش داد [۹].

معرفی مواد با خاصیت فوتوکاتالیستی خصوصاً تیتانیم‌دی‌اکسید، نحوه بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی و کاربردهای آن توسط سالم و رضایی مطالعه شده است [۱۰]. در این مقاله مروری، انواع راکتورهای

مورد استفاده در فرایندهای فوتوکاتالیستی بررسی و نتایج جدیدترین تحقیقات انجام گرفته در این زمینه ارائه شده است.

۲. معرفی فوتوراکتورها و دسته‌بندی آنها

به راکتورهای شیمیایی که در آنها واکنش‌های فوتوکاتالیستی انجام می‌شود "فوتوراکتور" گفته می‌شود که معمولاً در شکل‌های استوانه‌ای [۱۱]، لوله‌ای [۱۲]، حلقوی [۴] و مقاطع لانه زنبوری مانند مونولیت [۹] طراحی می‌شوند. از عوامل مهم در دسته‌بندی فوتوراکتورها، نوع، شکل و نحوه استفاده از کاتالیست است. به راکتورهایی که کاتالیست آن‌ها پودری شکل است و امکان ایجاد سوسپانسیون در فاز آبی را داشته باشند، فوتوراکتورهای دوغابی^۳ می‌گویند. اگر کاتالیست بر سطح پرکن‌ها تثبیت شود و پرکن‌ها آزادانه در سیستم حرکت کنند، فوتوراکتورهای سیال بستر^۴ نامیده می‌شوند. همچنین، اگر کاتالیست‌ها بر دیواره‌ها و بستر راکتور تثبیت شوند، در این صورت به آن‌ها فوتوراکتورهای ثابت بستر^۵ گفته می‌شود [۱۳و۱۴]. راکتورهای الیاف نوری^۶ و فوتوالکتروشیمیایی^۷ از جمله انواع نوین فوتوراکتورها هستند. در ادامه، عملکرد هر کدام از این تجهیزات بررسی قرار می‌شود.

۳. معرفی ساختار و عملکرد انواع فوتوراکتورها

۳-۱ فوتوراکتورهای دوغابی

فوتوراکتورهای دوغابی از جمله ابتدایی‌ترین راکتورهای فوتوکاتالیستی به‌شمار می‌آیند و به دلیل عدم نیاز به آماده‌سازی بستر و عملیات پوشش‌دهی در سال‌های گذشته کاربردهای بسیاری داشته‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به حذف آلاینده‌هایی چون: *p*-نیتروفنول^۸، آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها اشاره کرد؛ اما به دلیل برخی مشکلات که در ادامه بررسی می‌شوند، امروزه استفاده از این راکتورها دیگر رایج نیست. هرچند در مواردی حذف کامل آلاینده‌ها با استفاده از این راکتورها ممکن شده است، با این حال جداسازی پودر از محصول نهایی از محدودیت‌های کاربرد از راکتورهای دوغابی است. در این راکتورها کاتالیست پودری به شکل سوسپانسیون در

3. Slurry

4. Fluidized Bed

5. Immobilized Bed

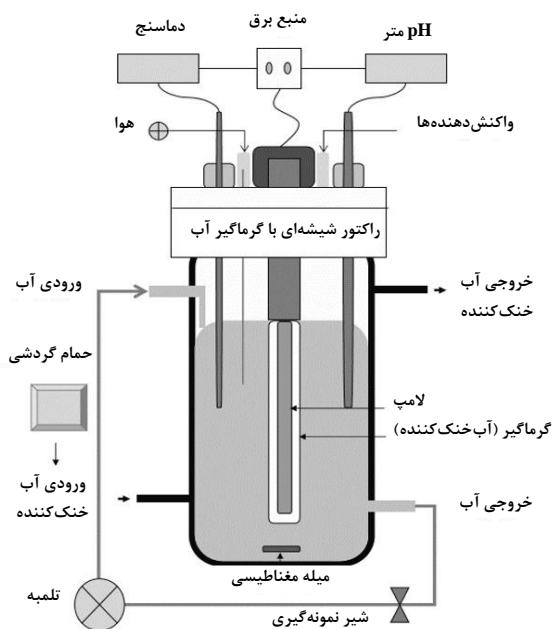
6. Optical Fibers

7. Photoelectrochemical

8. p-nitrophenol

1. Superoxide

2. Peroxide



شکل ۱. ساختار یک فوتوراکتور دوغابی [۱۶].

حذف اسپیرامایسین^۱ (SP) (نوعی آنتی‌بیوتیک) استفاده شده است [۱۱]. راکتور مورد مطالعه، استوانه‌ای از جنس پیرکس با قطر داخلی ۲/۵ سانتی‌متر بوده است. سایر تجهیزات آن عبارت‌اند از: هواکش (دبی ۲۵۰ سانتی‌متر مکعب بر دقیقه)، همزن مغناطیسی و کنترل کننده دما؛ تابش نور با ۲۵ لامپ ال ای دی^۲ (LED) (۴ لوله نور سیاه) انجام شده است. این لامپ‌ها در اطراف سطح بیرونی راکتور قرار داده شده‌اند. مقدار ۳ گرم از فوتوکاتالیست با ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول آلایند SP (غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) مخلوط شده و درون راکتور به گردش درآمده است. سیستم به مدت دو ساعت در تاریکی قرار داده شده تا به تعادل برسد. پس از این زمان با روشن شدن لامپ‌ها و شروع فعالیت فوتوکاتالیستی، حذف آلایند پس از هفت ساعت تحقق یافته است. در انتها نیز محلول نمونه‌گیری و در سانتریفیوژ قرار داده شده است. آنالیز فاز گازی راکتور به وسیله آنالیزور فروسرخ کربن مونوکسید^۳ (CO) و کربن دی‌اکسید^۴ (CO₂) انجام گرفته است. میزان کربن آلی کلی^۵ (TOC) محلول با CO₂ حاصل از احتراق کاتالیست در دمای ۶۸۰ درجه سلسیوس

1. Spiramycin
2. Light-Emitting Diode
3. Carbon Monoxide
4. Carbon Dioxide
5. Total Organic Carbon

یک محیط واسط قرار دارد. مطابق شکل (۱)، این نوع راکتورها عموماً استوانه‌ای شکل و دو جداره‌ای‌اند و منبع نور در بخش میانی راکتور قرار داده می‌شود. سیال ورودی از طریق تلمبه‌ای به درون راکتور فرستاده می‌شود و جریان ورودی در معرض تأثیر کاتالیست قرار می‌گیرد. اختلاط ذرات معلق از طریق یک فرایند مکانیکی (در اینجا همزن مغناطیسی) یا تزریق گاز (معمولاً هوا) انجام می‌شود [۱۵]. به منظور خنک‌سازی مداوم راکتور، از سیستم گردش آب سرد استفاده می‌شود و سایر تجهیزات مانند دماسنج و pH سنج درون راکتور قرار داده می‌شوند. در این راکتورها امکان کنترل دما به راحتی فراهم است و اختلاط به طور پیوسته و به منظور جلوگیری از ایجاد رسوب بر سطح فوتوکاتالیست‌ها انجام می‌شود [۱۶ و ۱۷]. در این راکتورها به دلیل ریز بودن اندازه ذرات و به دنبال آن ایجاد یکپارچگی در سطح خارجی فوتوکاتالیست در صورتی که مخلوط به خوبی همزده شود، جدایش در فاز اتفاق نخواهد افتاد [۹]. در این راکتورها بازده کاتالیست، خواص جذبی واکنش دهنده (ها) و غیرواکنش دهنده (ها) در محلول و نیز شدت نور، پارامترهای مؤثر در واکنش به‌شمار می‌آیند. در مطالعات انجام گرفته بر روی عملکرد این راکتورها نیز شرایط عملیاتی چون: غلظت اولیه آلایند، pH، غلظت فوتوکاتالیست، دبی و شدت تابش نور بررسی شده‌اند [۱۸]. مشخصات برخی از فوتوراکتورهای دوغابی در جدول (۱) درج شده است.

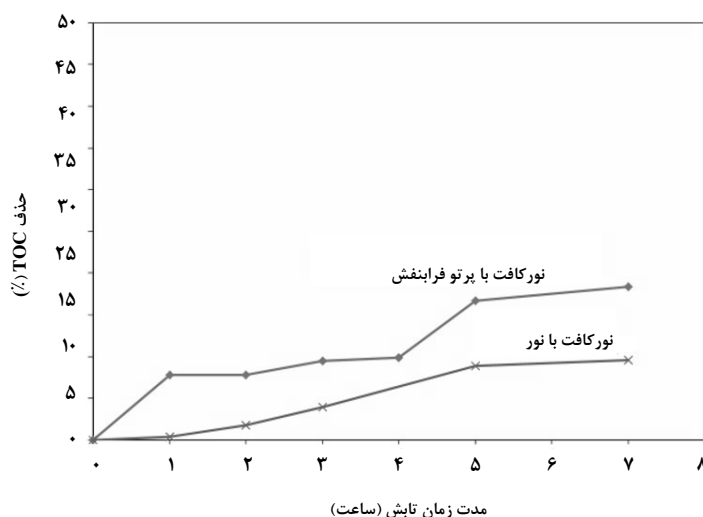
۱-۱-۳-۳ مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه فوتوراکتورهای دوغابی

۱-۱-۳-۳-۱ بررسی پارامترهای مؤثر در بازده حذف آلایند اسپیرامایسین از پساب

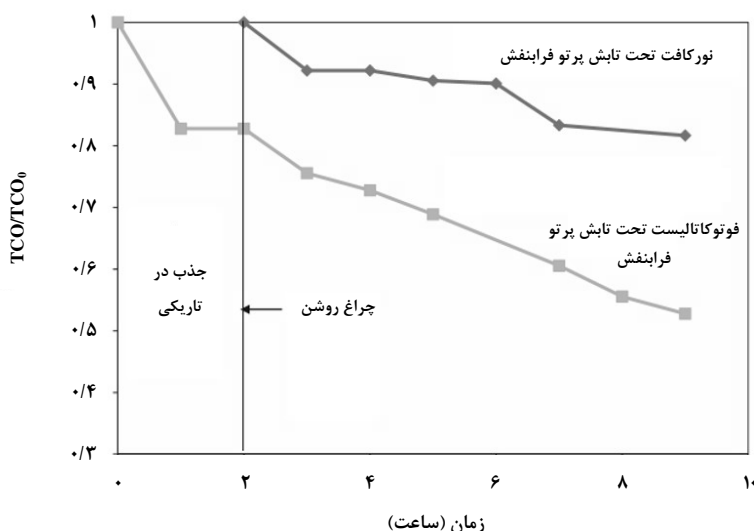
واحدهای صنعتی تصفیه پساب به راحتی قادر به حذف میکروپها و ترکیبات آلی‌اند. اما ترکیبات دارویی طی فرایندهای این واحدها اکسید نمی‌شوند. تخلیه این مواد در آب‌های سطحی نیز در صورتی که غلظت آنها بیش از چند میکروگرم بر لیتر باشد (در آب‌های آشامیدنی مقادیر بیش از چند نانوگرم بر لیتر) سلامت آدمی و محیط زیست را به خطر می‌اندازد. یکی از راهکار پیشنهاد شده، حذف این مواد با بهره‌گیری از فوتوراکتورهای دوغابی است. در بررسی‌های انجام گرفته توسط لیم و همکاران (سال ۲۰۰۴) از فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید آغشته شده با نیتروژن برای

۱۰٪ و برای پرتو فرابنفش ۱۹٪ بوده است. در شکل (۳) نیز حذف TOC در زمان ۱۰ ساعت بررسی می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در تاریکی و در یک ساعت اول از آزمایش کاهش در TOC اتفاق افتاده و پس از آن تا ساعت دوم تغییر نکرده است. با قرارگیری محلول تحت تابش نور فرابنفش، واکنش فوتوکاتالیستی آغاز شده و مقادیر TOC کاهش یافته است. مقدار حذف فوتوکاتالیستی در حدود ۴۸٪ به دست آمده که نسبت به نتایج حذف فوتولیزی (نور کافتی)، بهتر بوده است.

اندازه‌گیری شده است (TOC پارامتری است که حذف SP را تجزیه و تحلیل می‌کند). pH محلول در تمام آزمایش‌ها برای فاضلاب واقعی و مدل آزمایشگاهی در حدود ۶ و دما در محدوده ۲۰ تا ۳۰ درجه سلسیوس کنترل شده و عملکرد فوتوکاتالیست به منظور حذف فاضلاب مورد بررسی شده است. مطابق شکل (۲)، با استفاده از هر دو منبع نور LED و سیاه، در مدت زمان هفت ساعت، کاهشی در فرایند حذف TOC اتفاق نیفتاده است. همچنین، مقدار حذف TOC برای تابش نور مرئی کم‌تر از

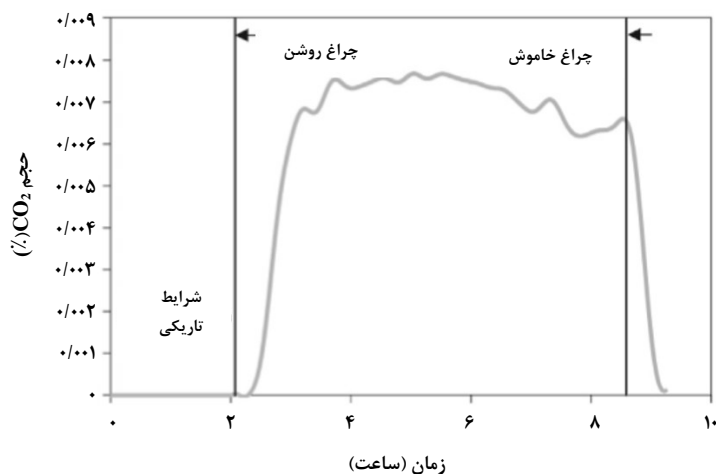


شکل ۲. مقایسه حذف نور کافتی TOC با تابش نور مرئی و نور فرابنفش [۱۱].



شکل ۳. مقایسه بین حذف نور کافتی و فوتوکاتالیستی TOC تحت تابش نور فرابنفش [۱۱].

در شکل (۴) مشاهده می‌شود که در غیاب نور، CO₂ تولید نشده و بیانگر آن است که در تاریکی حذف TOC تنها با جذب بر روی سطح کاتالیست صورت گرفته است. غلظت اولیه TOC در محدوده ۴۰ تا ۱۷۰ میلی‌گرم بر لیتر بررسی شده و حذف TOC پس از مدت چهار ساعت برای غلظت‌های ۴۰، ۶۰ و ۱۷۰ میلی‌گرم بر لیتر به میزان ۷۴٪،



شکل ۴. آنالیز فاز گازی در خلال حذف فوتوکاتالیستی در حضور تابش پرتو فرابنفش [۱۱].

جدول ۱. مشخصات برخی از فوتوراکتورهای دوغابی.

مراجع	موارد استفاده	فوتوکاتالیست	شخص (اشخاص) انجام‌دهنده	نوع فوتوراکتور
[۴]	حذف آفت‌کش‌های اندوسولفان ^۳ و کلرپیریفوس ^۴ از پساب‌های کشاورزی	پودر تیتانیوم دی‌اکسید	سیواگامی ^۲ و همکاران	حلقه‌ای ^۱
[۱۱]	حذف آنتی‌بیوتیک اسپیرامایسین از پساب بیمارستانی	پودر تیتانیوم دی‌اکسید آغشته شده با نیتروژن	وایانو ^۵ و همکاران	استوانه‌ای
[۱۷]	حذف آلایندہ p-نیتروفنول	پودر تیتانیوم دی‌اکسید	مددی و همکاران	چند مرحله‌ای
[۱۶]	حذف علف‌کش تریازین ^۷ از پساب‌های کشاورزی	پودر تیتانیوم دی‌اکسید	ولا ^۶ و همکاران	استوانه‌ای
[۱۹]	حذف رنگ اسید آبی ۱۱۳ ^{۱۱}	پودر اکسید آغشته شده ^۹ و اکسید روی پریتین ^{۱۰}	جوزفین ^۸ و همکاران	حلقه‌ای
[۲۰]	حذف رنگ نارنجی جی ^{۱۳} و تصفیه پساب	پودر تیتانیوم دی‌اکسید آغشته شده با نیتروژن	راماچاندران ^{۱۲} و همکاران	حلقه‌ای
[۲۱]	حذف متیل اتیل کتون	پودر آیروکسید تیتانیوم دی‌اکسید ^{۱۵}	نیلوس ^{۱۴} و همکاران	حلقه‌ای
[۲۲]	حذف دی‌متیل سولفید	P25	دیوالد ^{۱۶} و همکاران	حلقه‌ای

1. Annular
4. Chloropyrifos
7. Triazinone
10. Pristine Zinc Oxide
13. Orange G
16. Diwald

2. Sivagami
5. Vaiano
8. Josephine
11. Acid Blue 113
14. Nilius

3. Endosulfan
6. Vela
9. Doped Oxide
12. Ramachandran
15. Aeroxide Titanium Dioxide

۲-۳ فوتوراکتورهای سیال بستر

از انواع دیگر فوتوراکتورها، راکتورهای سیال بسترنند که محتویات درون راکتور معمولاً با دمیدن هوا به بستر، معلق می‌شوند. رفتار بستر سیال مانند مایع در حال جوشیدن است. شناورسازی نیز به سرعت هوا و چگالی بستر وابسته است. ممکن است به هنگام افشاندن مایع به روی بستر پدیده کلوخه شدن اتفاق بیفتد [۲۳]. از این فوتوراکتورها در حذف آلاینده‌های رنگزا و تجزیه ترکیبات دارویی استفاده شده است. مطابق شکل (۵)، عموماً در این راکتورها تجهیزاتی مانند تلمبه، نازل، افشانه و بادبزن برای انتقال، پاشش مایع به روی بستر و شناورسازی ذرات به کار برده می‌شوند. امکان کنترل گرما، انتقال سریع گرما و جرم موجب کاربرد وسیع این راکتورها در صنعت شده است. به دلیل توزیع گرما در این راکتورها، نقاط داغ^۱ به وجود نمی‌آیند. وجود سطح تماس کافی بین

فوتوکاتالیست و آلاینده نیز موجب عملکرد حذف مطلوب می‌شود. در فوتوراکتورهای سیال بستر معمولاً تأثیر پارامترهای عملیاتی چون: دبی خوراک، pH، رطوبت نسبی، دمای واکنش و شدت تابش نور بررسی می‌شوند [۷ و ۲۴].

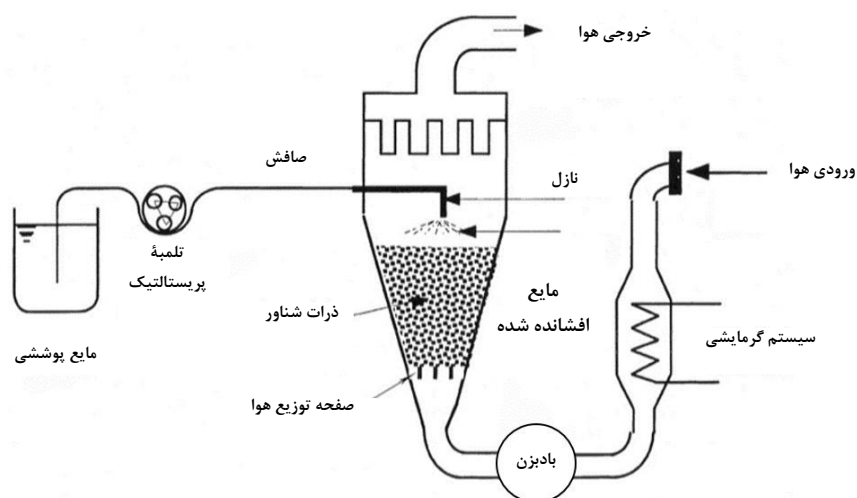
۳-۲-۱ مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه فوتوراکتورهای

سیال بستر

۳-۲-۱-۱ بررسی پارامترهای مؤثر در حذف فرمیک اسید با استفاده از

کامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید - کیتوسان

مول و همکاران (۲۰۱۴) در مطالعات خود فوتوکاتالیست‌های کروی در ابعاد میلی‌متری از سنتز سل-ژل به دست آمده‌اند (شکل (۶)) [۷].



شکل ۵. ساختار فوتوراکتور سیال بسترن [۲۳].



شکل ۶. کامپوزیت‌های کروی TiO_2 تولید شده (pH اولیه = ۱۲): (الف) در محلول NH_4OH و (ب) پس از حذف NH_4OH [۷].

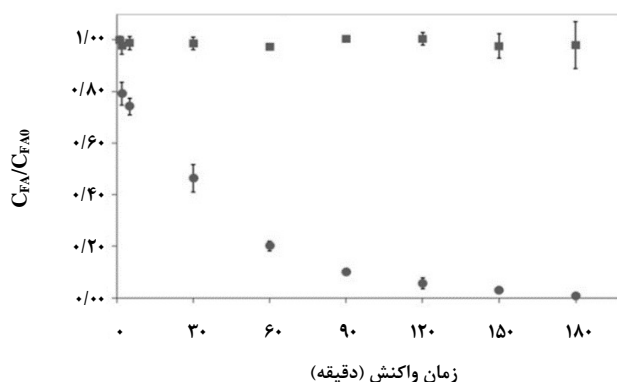
۳-۲-۱-۲ تأثیر نوع کاتالیست

در شکل (۸) حذف فوتوکاتالیستی فرمیک اسید با پودر P25 و کامپوزیت کروی تیتانیوم دی اکسید مقایسه شده است. مطابق این شکل، به هنگام خاموش بودن منبع نور، هیچ حذفی تحقق نیافته است. میزان حذف آلاینده با استفاده از پودر P25 در فاصله‌های زمانی یکسان نسبت به کاتالیست کامپوزیت کروی تیتانیوم دی اکسید- کیتوسان بیشتر بوده زیرا مساحت سطح بیشتری داشته و تماس بهتری بین کاتالیست و آلاینده ایجاد کرده است.

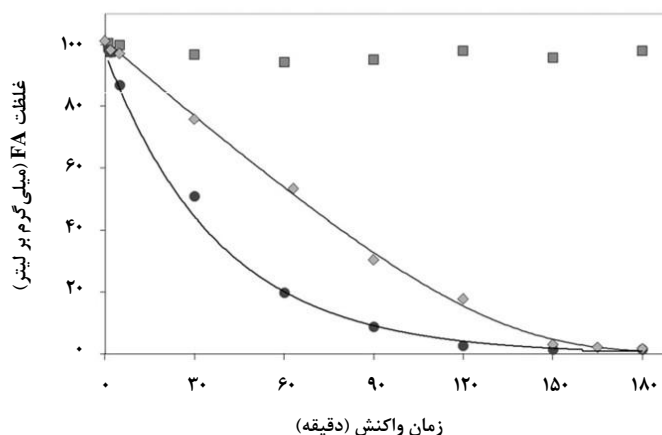
تخریب فوتوکاتالیستی فرمیک اسید در یک راکتور لوله‌ای از جنس کوآرتز (قطر داخلی ۲/۶ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۵ سانتی‌متر) و در حجم تقریبی ۸۰ میلی‌لیتر که با ۲۵ گرم کامپوزیت کروی تیتانیوم دی اکسید- کیتوسان^۱ پر شده، تحت تابش نور فرابنفش (طول موج ۲۵۴ نانومتر) انجام گرفته است. سپس عملکرد این کاتالیست با پودر تجاری P-25 مقایسه شده است.

۳-۲-۱-۱ تأثیر زمان واکنش

در غیاب کره‌های تیتانیوم دی اکسید حتی با روشن بودن منبع نور، هیچ‌گونه حذف فوتوکاتالیستی مشاهده نشده است. واکنش نیز از نوع درجه اول با ثابت سرعت ۰/۳۱۷ بر دقیقه بوده است (شکل (۷)).

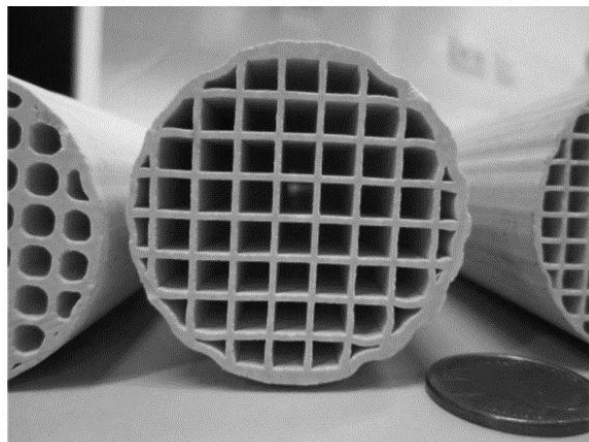


شکل ۷. حذف فرمیک اسید نسبت به زمان واکنش؛ (■) در حضور لامپ فرابنفش و بدون کاتالیست، (●) کره‌های کامپوزیتی تیتانیوم دی اکسید- کیتوسان با تابش نور فرابنفش [۷].



شکل ۸. حذف فرمیک اسید با استفاده از پودر تجاری P25 و کامپوزیت کروی تیتانیوم دی اکسید- کیتوسان؛ (■) در حالت خاموش بودن منبع نور فرابنفش، (◆) با تابش نور فرابنفش، (●) کامپوزیت کروی تیتانیوم دی اکسید با تابش نور فرابنفش [۷].

از این راکتورها در بهبود کیفیت هوا، تجزیه و تخریب آلاینده‌های آلی مانند: بنزن، تولوئن و تصفیه پساب صنایع نساجی با حذف آلاینده‌های رنگزا چون: متیل اورانژ و دیگر آلاینده‌های رنگزا استفاده شده است.



شکل ۹. ساختار مونولیتی [۲۸].

در جدول (۳)، مشخصات برخی فوتوراکتورهای بستر سیال که برای حذف آلاینده‌های مختلف به کار رفته‌اند، درج شده است. از مزایای این راکتورها افت فشار کم آنهاست و برای بازیابی کاتالیست مناسب‌اند.

۳-۳ فوتوراکتورهای ثابت بستر

از دیگر فوتوراکتورها با کاتالیست تثبیت شده، راکتورهای ثابت بستر را می‌توان برشمرد. در این فوتوراکتورها، کاتالیست‌ها به صورت فیلم نازک بر روی بستر یا دیواره‌های راکتور یا سطح پرکن‌های تثبیت شده پوشش داده می‌شوند. در سال‌های اخیر، ساختار مونولیتی عموماً از جنس: فلز، سرامیک یا کربن فعال، به دلیل افت فشار کم، ایجاد مساحت سطح بالا و با امکان قرارگیری الیاف نوری درون کانال‌هایشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (شکل (۹)) [۲۷].

جدول ۲. مشخصات برخی از فوتوراکتورهای سیال بستر.

مراجع	موارد استفاده	فوتوکاتالیست	شخص (اشخاص) انجام‌دهنده	نوع فوتوراکتور
[۱۲]	حذف ۴ و ۲ دی کلروفنوکسی استیک اسید ^۱	کامپوزیت تیتانیم دی‌اکسید	رضایی و محسنی	استوانه‌ای
[۱۳]	تخریب متیل اورانژ، آموکسی سیلین و ۳- کلروفنول	TiO ₂ پوشش داده شده بر روی دانه‌های شیشه‌ای	لی ^۲ و همکاران	استوانه‌ای
[۲۴]	تجزیه رنگ دایرکت رد ۱۶ ^۴	تیتانیای پوشش داده شده بر روی حلقه‌های راشیگ	سائین ^۳ و همکاران	مخروطی
[۲۵]	تخریب ۲- متیل ایزو بورنئول و ژئوسمین ^۶	گرانول‌های تیتانیم دی‌اکسید	رابرتسون ^۵ و همکاران	استوانه‌ای
[۲۶]	تجزیه p- نیتروفنول و ۴ و ۲ دی نیتروفنول	TiO ₂ پوشش داده شده بر روی سطوح شیشه‌ای	ایدا ^۷ و همکاران	حلقه‌ای

1. 2,4- dichlorophenoxyacetic Acid

2. Li

3. Saien

4. Direct red 16

5. Robertson

6. Geosmin

7. Ida

مزاها:

مطالعه رفتار جریان به بررسی توزیع زمان اقامت^۴ (RTD) پرداخته شده است (رابطه (۱)). بر این اساس، عملکرد راکتور مورد مطالعه مطابق با مدل مخازن متوالی (۵ مخزن) بود.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} = \frac{C(t_i)}{\sum_0^{\infty} C(t_i)\delta(t_i)} \quad (1)$$

راکتور به کار رفته در این مقاله شامل یک صفحه افقی است که با نیروی یک موتور به چرخش درآمده است. جریان خوراک مایع به مرکز این صفحه منتقل شده و فیلمی به ضخامت ۱۰ تا ۲۰۰ میکرومتر را بر صفحه به وجود آورده است. سپس، این فیلم تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفته و تأثیر شرایط عملیاتی: تابش نور، pH، غلظت اولیه فنول و چرخش صفحه در بازده حذف آلاینده بررسی شده است. بنابر نتایج به دست آمده، حذف کامل آلاینده فنول با غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر، پس از مدت زمان ۱۵۰ دقیقه و با چرخش صفحه با سرعت چرخش ۱۰۰ دور بر دقیقه حاصل شده است [۳۱].

۳-۳-۱-۱-۱ تأثیر pH

در فرایندهای اکسایش فوتوکاتالیستی ناهمگن، pH محلول از مهم ترین پارامترهای عملیاتی است که از طریق نقطه بار صفر^۵ (PZC) بر روی بار ذرات فوتوکاتالیست و موقعیت نوارهای رسانش و ظرفیت تأثیر می گذارد. مطابق شکل (۱۰)، میزان بیشینه حذف فنول در pH= ۶/۵ اتفاق افتاده است. PZC با تأثیر بر خواص جذب- دفع سطح فوتوکاتالیست به تغییر در ساختار مواد آلاینده در محدوده ۶/۲ تا pH= ۶/۸ منجر شده است. با تغییر سطح به حالت مثبت در شرایط اسیدی (pH < pH_{PZC}) انتظار می رفت که حذف فنول با کاهش میزان pH افزایش یابد. اما نتایج به دست آمده حاکی از روند کاهشی در حذف فنول بوده که این امر ممکن است به دلیل استفاده از هیدروکلریک اسید برای تنظیم pH و جذب آنیون ها به سطح و به تبع آن، کاهش مساحت سطح لازم برای جذب فنول باشد. در pHهای بالاتر از PZC تخریب آلاینده کاهش یافته است زیرا سطح فوتوکاتالیست منفی شده و در نتیجه ترکیبات با بار منفی یکدیگر را دفع کرده اند.

۱. مساحت سطح زیاد

۲. سرعت زیادی واکنش حذف

۳. میزان زیاد تبدیل (بر واحد جرم کاتالیست) به دلیل نزدیک بودن

رژیم جریان به جریان پلاگ^۱

۴. هزینه های کم عملیاتی

معایب:

از جمله معایب این راکتورها می توان به وجود گردآیدان (شیب) دما بین سطح سیال و کاتالیست اشاره کرد. همچنین، احیای مجدد فوتوکاتالیست در راکتورهای پوششی فیلم نازک دشوار است [۲۹ و ۳۰]. بنابراین، در صورت امکان و با در نظر گرفتن افت فشار سیستم، راکتورهای نوع بستر پر شده جایگزین مناسبی برای این راکتورها به شمار می آیند و در مقایسه با فیلم نازک از مساحت سطح بیشتر و بازده فوتوکاتالیستی بالاتری برخوردارند. با این حال راکتورهای بستر پر شده از لحاظ تراکم پرکن های درون سیستم، زمان اقامت طولانی دارند [۱۳].

بنابر بررسیهای انجام شده روی فوتوراکتورهای ثابت بستر، تأثیر عواملی چون: غلظت اولیه آلاینده، شدت تابش نور، میزان pH، تکرار عملیات حذف، دبی خوراک و میزان رطوبت نسبی لحاظ می شوند [۲۷ و ۲۸].

۳-۳-۲ مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه فوتوراکتورهای

ثابت بستر

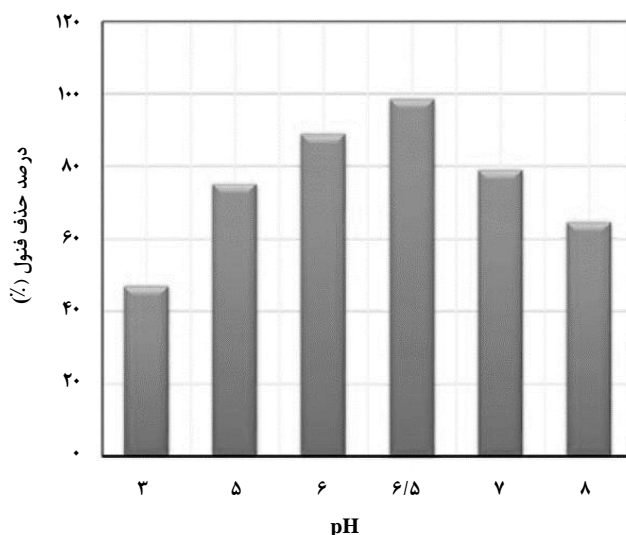
۳-۳-۱-۱ بررسی پارامترهای مؤثر در حذف فنول از پساب با

استفاده از فوتوکاتالیست TiO₂

در پژوهشهای دبیر و همکاران (سال ۲۰۱۷)، از راکتوری که تیتانیوم دی اکسید بر روی صفحات (قرص های) چرخان به روش سل- ژل و اسپین پوشش داده شده، به منظور حذف فنول از فاضلاب استفاده شده است. مدل سازی این راکتور بر اساس طراحی جعبه بنکن^۳ (BBD) انجام گرفته و پارامترهای دبی جریان (۲۰۰ تا ۴۰۰ میلی لیتر بر دقیقه)، قطر صفحات پوششی (۱۸ تا ۲۲ سانتی متر) و فاصله نازل تا قرص (۵ تا ۲۵ سانتی متر) به عنوان متغیرهای بهینه سازی برای یافتن بهترین مدل انتخاب شده اند. همچنین برای

1. Plug
2. Discs
3. Box- Behnken Design

4. Residence Time Distribution
5. Point of Zero Charge

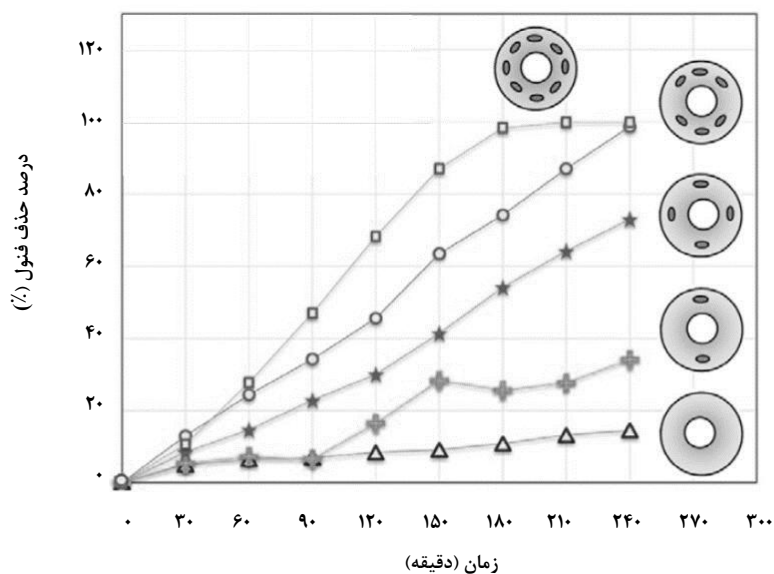


شکل ۱۰. تأثیر pH بر روی تخریب فوتوکاتالیستی فنول [۳۱].

۳-۱-۳-۲ تأثیر تابش نور

حذف فنول با افزایش تابش نور است. افزایش تابش نور از صفر به ۱/۷۸۲ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع در مدت ۱۸۰ دقیقه از زمان واکنش، به افزایش درصد حذف فنول از مقدار ۱۰/۸۱ به ۹۸/۴۴٪ منجر شده است.

به منظور دستیابی به آهنگ بالای واکنش و نیز برای تأمین انرژی لازم برای تشکیل جفت اکترون-حفره به تابش نور نسبتاً بالا نیاز است. تأثیر پارامتر تابش نور را در شکل (۱۱) مشاهده می‌کنیم. همان طور که مشاهده می‌شود، نتایج بیانگر افزایش خطی درصد



شکل ۱۱. تأثیر تابش نور بر روی تخریب فوتوکاتالیستی فنول (Δ) بدون لامپ UV و $I=0$ (میلی وات بر سانتی‌متر مربع)، \star : لامپ UV و $I=0/549$ (میلی وات بر سانتی‌متر مربع)، \star : لامپ UV و $I=0/978$ (میلی وات بر سانتی‌متر مربع)، \circ : لامپ UV و $I=1/782$ (میلی وات بر سانتی‌متر مربع) [۳۱].

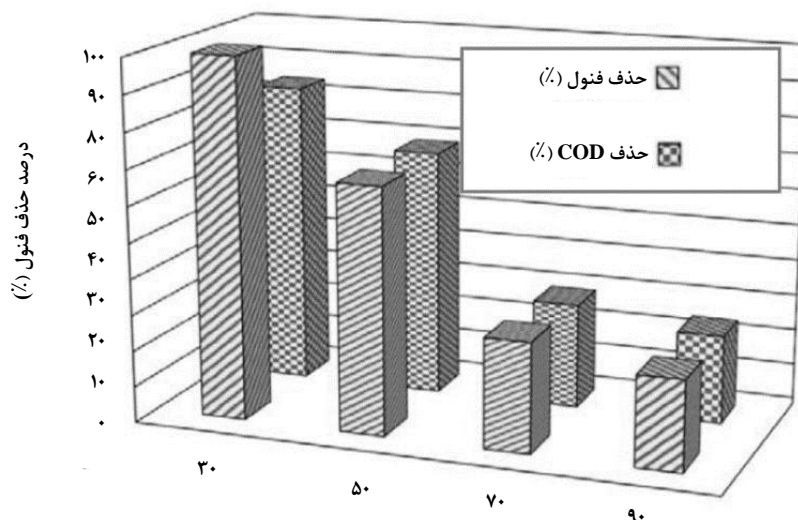
۳-۳-۱-۳-۳ تأثیر غلظت اولیه فنول

در شکل (۱۲) تأثیر غلظت اولیه (C₀) بر درصد حذف فنول و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی^۱ (COD) را در صورت ثابت بودن سایر عوامل (pH~۶/۵، دبی= ۴۰۰۰ میلی لیتر بر دقیقه، فاصله نازل تا قرص معادل ۱۶ سانتی متر و قطر قرص معادل ۲۲ سانتی متر) نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، حذف فنول و COD با افزایش غلظت اولیه فنول از مقدار ۳۰ به ۹۰ میلی گرم بر لیتر در مدت ۲۴۰ دقیقه از زمان واکنش، کاهش یافته است. شاید این موضوع را بتوان از این قرار توجیه کرد که با افزایش غلظت آلاینده، مکان های در دسترس بر سطح فوتوکاتالیست و نیز گونه های فعال برای تخریب فنول کاهش یافته اند.

۳-۳-۱-۳-۴ تأثیر چرخش قرص

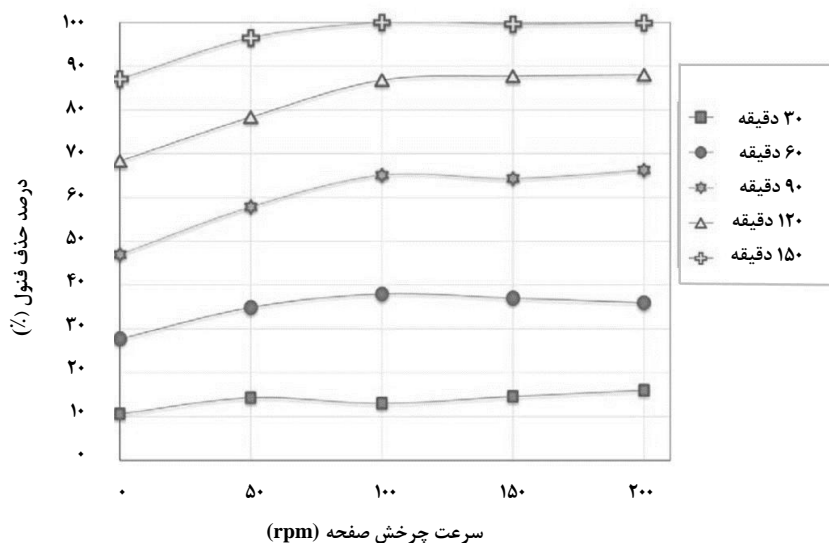
در شکل (۱۳) تأثیر چرخش صفحه در شرایط بهینه راکتور (فاصله نازل تا قرص، ۱۶ سانتی متر، دبی در گردش، ۴۰۰۰ میلی لیتر بر دقیقه و قطر صفحه، ۲۱/۹۵ سانتی متر) را مشاهده می کنید. همان طور که دیده می شود، در راکتور طراحی شده، سرعت چرخش قرص، تأثیر زیادی بر عملکرد آن داشته است. با اعمال سرعت چرخش ۱۰۰ دور در دقیقه، حذف کامل در ۱۵۰ دقیقه اتفاق افتاده است (۶۰ دقیقه زودتر از زمانی که صفحه بدون چرخش

بوده است). این پدیده را می توان با ایجاد گشتاور صفحه در اثر چرخش آن و ایجاد نیروی مرکز گریز توجیه کرد. این نیرو مایعی را که به مرکز صفحه ریخته به سمت ایجاد یک فیلم برشی و نازک سوق داده است. این فیلم برشی درجه آشفته گی بالا و نقش مهمی در اختلاط، انتقال جرم و سرعت واکنش داشته است. از سوی دیگر، ایجاد فیلم نازک سبب نفوذ پرتو فرابنفش و به تبع آن بزرگتر شدن فیلم مایع شده در نتیجه تخریب فنول نیز افزایش یافته است. افزایش سرعت چرخش صفحه به کاهش زمان اقامت انجامیده است. اگرچه زمان اقامت (مانند) کوتاهتر باعث کاهش نسبت تخریب در هر چرخه شده، با این حال برگشت مولکول ها به مخزن تغذیه سریع تر بوده و در شرایط ورود به راکتور قرار گرفته و به سرعت به منطقه واکنشی وارد شده اند. مطابق شکل (۱۳)، برای یک جریان ثابت در هر زمان از واکنش، درصد حذف فنول با افزایش سرعت چرخش ابتدا افزایش یافته، اما با افزایش سرعت چرخش بیش از ۱۰۰ دور در دقیقه، ثابت باقی مانده است. این موضوع ممکن است به دلیل فقدان محدودیت انتقال جرم در سرعت های زیاد ۱۰۰ دور در دقیقه و بیانگر آن باشد که با انتخاب یک سرعت چرخش مناسب برای قرص می تواند به حذف محدودیت های انتقال جرم در این نوع راکتور منجر شود.



شکل ۱۲. تأثیر غلظت اولیه فنول و COD بر تخریب فوتوکاتالیستی فنول [۳۱].

1. Chemical Oxygen Demand



شکل ۱۳. تأثیر چرخش صفحه بر تخریب فوتوکاتالیستی فنول [۳۱].

در جدول (۳) مشخصات برخی از فوتوراکتورهای ثابت بستر درج شده است.

جدول ۳. مشخصات برخی از فوتوراکتورهای ثابت بستر.

مراجع	موارد استفاده	فوتوکاتالیست	شخص (اشخاص) انجام‌دهنده	نوع فوتوراکتور
[۳]	حذف آلاننده n-دکان	تیتانیم دی‌اکسید پوشش داده شده بر سلولز استات ^۲	میراندا ^۱ و همکاران	مونولیتی
[۲۷]	حذف سولفید هیدروژن و بهبود کیفیت هوا	تیتانیم دی‌اکسید پوشش داده شده بر مونولیت‌های پلی اتیلن ترفتالات و قطعات شیشه‌ای	پورتلا ^۳ و همکاران	مونولیتی
[۳۲]	حذف متیل ترت- بوتیل اتر ^۵	تیتانیم دی‌اکسید	برگر ^۴ و همکاران	حلقه‌ای
[۳۳]	حذف بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و m-زایلین	تیتانیم دی‌اکسید	یامادا ^۶ و همکاران	حلقه‌ای
[۳۴]	بهبود کیفیت آب جمع آوری شده از بارش باران و حذف باکتری E-coli	نقره آغشته شده با تیتانیم دی‌اکسید پوشش داده شده بر روی جداره داخلی لوله‌های پیرکس	ساران ^۷ و همکاران	لوله‌ای با زاویه ۳۵°
[۳۵]	حذف ۴، ۶ و تری‌کلروانیزول ^۹	تیتانیم دی‌اکسید	ولاچوز ^۸ و همکاران	استوانه‌ای

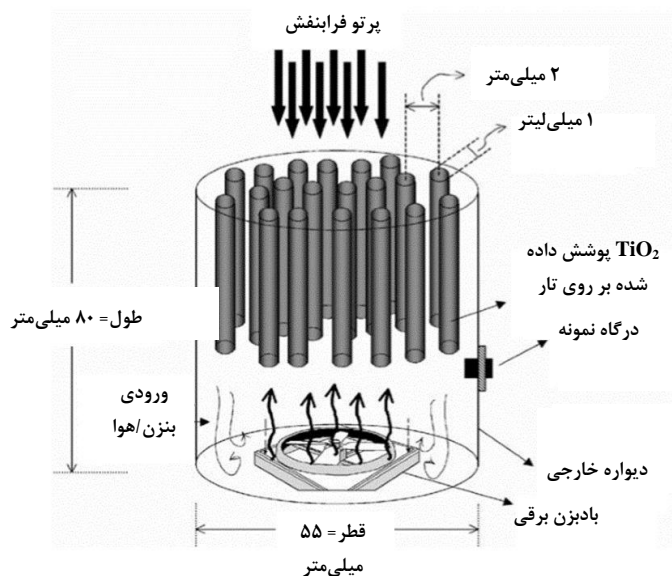
1. Miranda
2. Cellulose Acetate
3. Portela
4. Berger
5. Methyl Tert-Butyl Ether
6. Yamada
7. Saran
8. Vlachos
9. 2-4, 6 trichloroanizole

۳-۴ فوتوراکتورهای تارهای نوری

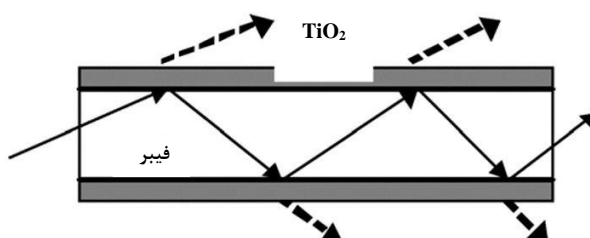
می‌شود. به منظور افزایش بازده فوتوکاتالیستی، این تار را می‌توان درون کانال‌های مونولیت‌ها قرار داد [۳۶ و ۳۷]. رفتار نور فرودی بر سطح فوتوکاتالیست، با استفاده از قوانین بازتاب و شکست نور توصیف می‌شود. قسمتی از نور گسیلی از پوشش کاتالیستی جذب و مابقی در محیط منحرف می‌شود، به طوری که شدت آن به ضخامت پوشش بستگی دارد (شکل (۱۵)) [۳۸].

این راکتورها از مساحت سطح و بازده کوانتومی بالا نسبت به حجم برخوردارند اما امکان استفاده از بیشینه حجم راکتور مقدور نیست. همچنین، بر اثر گرمایش الیاف، کاتالیست نیز غیرفعال می‌شود. در تحقیقات انجام شده با این راکتورها تأثیر پارامترهایی چون: نوع فوتوکاتالیست، شدت نور، غلظت اولیه آلاینده، pH، دما و زمان واکنش بررسی می‌شوند [۴۱-۳۹]. در جدول (۴) مشخصات برخی از فوتوراکتورهای تارهای نوری را مشاهده می‌کنید.

از انواع دیگر فوتوراکتورهای شیمیایی، راکتورهای تار نوری‌اند، که از آن‌ها تاکنون برای تولید هیدروژن و حذف آلاینده‌های آلی مانند: بنزن، ۴-کلروفنول و ترکیبات دارویی مانند: کاربامازپین^۱، ایبوپروفن^۲ و سولفامتوکسازول^۳ و دیگر ترکیبات دارویی بهره گرفته شده است. توجه به راکتورهای تار نوری همواره به دلیل دو نقش عمده آن‌ها، یکی به منظور بهره بردن از خاصیت فوتوکاتالیست تثبیت شده و دیگری به منظور توزیع و انتقال هرچه بهتر نور به درون راکتور است. در راکتورهای تار نوری به جای کاربرد یک تک لامپ، از دسته‌های تار نوری به عنوان منبع نور بهره می‌گیرند (شکل (۱۴)). هرکدام از این تارهای نوری، یک رشته باریک و بلند از یک ماده شفاف مانند: شیشه، سیلیکا یا پلاستیک‌اند که فوتوکاتالیست روی سطح داخلی یا خارجی آن‌ها پوشش داده



شکل ۱۴. ساختار یک راکتور تار نوری [۳۶].



شکل ۱۵. رفتار نور در راکتورهای تار نوری [۳۸].

1. Carbamazepine

2. Ibuprofen

3. Sulfamethoxazole

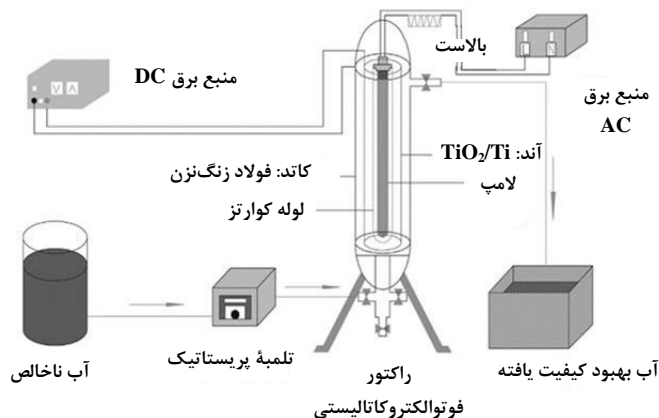
جدول ۴. مشخصات برخی از فوتوراکتورهای تار نوری.

مراجع	موارد استفاده	فوتوکاتالیست	شخص (اشخاص) انجام‌دهنده	نوع فوتوراکتور
[۳۶]	حذف بنزن	تیتانیم دی‌اکسید	کو ^۱ و همکاران	استوانه‌ای
[۳۷]	حذف اتیلن	تیتانیم دی‌اکسید	دنی ^۲ و همکاران	مونولیتی
[۳۸]	تبدیل کربن دی‌اکسید به متانول	تیتانیم دی‌اکسید آغشته شده با مس	وو ^۳ و همکاران	استوانه‌ای
[۴۲]	تولید هیدروژن و متان	آند= Panex 35/titanium wire کاتد= SS 304	برایان ^۴ و همکاران	استوانه‌ای
[۴۳]	حذف ترکیبات دارویی کاربامازپین، ایبوپروفن و سولفامتوکسازول	تیتانیم دی‌اکسید آغشته شده با اکسید گرافن کاهش یافته	لین ^۵ و همکاران	ظرف پتری
[۴۴]	حذف ۴-کلروفنول	تیتانیم دی‌اکسید	هافستدler ^۶ و همکاران	استوانه‌ای
[۴۵]	حذف رودآمین B	تیتانیم دی‌اکسید آغشته شده با آهن	لین و همکاران	استوانه‌ای
[۴۶]	حذف متیلن آبی و متیلن نارنجی	تیتانیم دی‌اکسید	بارتن ^۷ و همکاران	استوانه‌ای

جریان الکتریسیته، محلول حاوی آلاینده یونیده می‌شود و تابش نور فرابنفش به حذف بهتر این مواد کمک می‌کند. الکتریسیته تولیدی در این راکتورها مانع از باز ترکیب الکترون-حفره در سطح کاتالیست می‌شود و فرایند فوتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد. با این وجود همچنان این راکتورها در کاربردهای صنعتی قابل اجرا نیستند [۴۷]. در تحقیقات انجام شده بر روی این راکتورها تأثیر پارامترهایی مانند: زمان اقامت، میزان مصرف انرژی، pH محیط و غلظت اولیه آلاینده بررسی شده است. در جدول (۵) نیز مشخصات برخی راکتورهای فوتوالکتروشیمیایی درج شده است.

۳-۵ راکتورهای فوتوالکتروشیمیایی

از دیرباز روش‌های الکترولیتی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌ها را به کار می‌گیرند. در سال‌های اخیر ترکیب الکتروشیمی و فرایندهای فوتوکاتالیستی که رهاورد آن راکتورهای فوتوالکتروشیمیایی‌اند، رشد چشمگیری یافته است. از این راکتورها برای حذف ترکیبات آلی فلزی مانند: اتیلنیدامین تترا استیک اسید^۸ (EDTA)، تبدیل کربن دی‌اکسید به اتانول و سایر روشها استفاده شده است. در شکل (۱۶) بخش‌های مختلف راکتور فوتوالکتروشیمیایی شامل دو قسمت اصلی آند و کاتد را مشاهده می‌کنید. همان طور که مشاهده می‌شود با برقراری



شکل ۱۶. ساختار یک راکتور فوتوالکتروشیمیایی [۴۷].

1. Ku
5. Lin

2. Denny
6. Hofstadler

3. Wu
7. Barton

4. Bryan
8. Ethylenediaminetetraacetic Acid

راکتورهای دوغابی امکان رسیدن به بازده بالا را فراهم می‌کنند اما احیای مجدد کاتالیست و باز مصرف آن در این راکتورها میسر نیست. فوتوراکتورهای ثابت بستر نیز ضمن برخورداری از فوتوکاتالیست تثبیت شده، در حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی و نیز بهبود بخشیدن کیفیت هوا گزینه مناسبی‌اند. با این حال، حجم کمتری از سیال را می‌توان با بهره‌گیری از این روش تصفیه کرد. بازیابی کاتالیست در این سیستم‌ها زمان‌بر و دشوار است. لذا ایجاد فیلمی از مواد فوتوکاتالیستی روی پرکن‌ها و استفاده از سیستم‌های سیال بستر، به جهت سهولت به کارگیری و امکان تعویض و بازیابی کاتالیست مورد توجه قرار گرفته است. عملکرد این راکتورها چنان است که در مقایسه با راکتورهای ثابت بستر، افت فشار کمتری دارند و به‌علاوه می‌توانند حجم بیشتری از آلاینده‌ها را تجزیه و حذف کنند. اما به دلیل حرکت و برخورد پرکن‌ها، ممکن است سایش ایجاد کنند و خوردگی در تجهیزات را به بار آورند.

حجم راکتورهای فوتوالکتروشیمیایی در مقایسه با انواع دیگر راکتورها کم‌تر است و از این سازوکار بیشتر در سلول‌های فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود.

۴. نتیجه‌گیری کلی

فرایندهای فوتوکاتالیستی نسبت به سایر روش‌های جداسازی، از مزایای متعددی برخوردارند که از جمله آن‌ها می‌توان به عدم نیاز به جداسازی ثانویه و تولید محصولات غیر سمی اشاره کرد. ایجاد پوشش فوتوکاتالیستی بر نگهدارنده بی‌اثر با استفاده از روش‌های لایه‌نشانی گامی مهم در جهت تثبیت این مواد به‌شمار می‌آید. همچنین، به منظور افزایش بازده این فرایندها و استفاده از آن‌ها در مقیاس صنعتی، راکتورهای مختلفی طراحی و به کار گرفته می‌شوند. هر کدام از این راکتورها دارای مزایا و معایبی‌اند که در این مقاله با جزئیات کامل بررسی شده‌اند. به طور خلاصه، می‌توان گفت که

جدول ۵. مشخصات برخی از راکتورهای فوتوالکتروشیمیایی.

نوع فوتوراکتور	شخص (اشخاص) انجام دهنده	فوتوکاتالیست	موارد استفاده	مراجع
استوانه‌ای	ژائو ^۱ و همکاران	تیتانیم دی‌اکسید	تخریب ترکیب مس-EDTA	[۴۷]
استوانه‌ای	آن ^۲ و همکاران	P25	تخریب فرمیک اسید	[۴۸]
استوانه‌ای	جارامیلو ^۳ و همکاران	تیتانیم دی‌اکسید	تولید هیدروژن	[۴۹]
محفظه‌ای با یک سلول	کو ^۴ و همکاران	نانولوله تیتانیم دی‌اکسید	تخریب ۴- کلروفنول، هومیک اسید ^۵ ، فولویک اسید ^۶ و تولید هیدروژن	[۵۰]
استوانه‌ای	یاماموتو ^۷ و همکاران	تیتانیم دی‌اکسید	کاهش CO ₂ از محلول الکترولیت متانول	[۵۱]

1. Zhao
2. An
3. Jaramillo
4. Koo
5. Humic Acid
6. Fulvic Acid
7. Yamamoto

- [1] Tahir, M., Amin, N. S., "Performance analysis of nanostructures NiO-In₂O₃/TiO₂ catalyst for CO₂ photoreduction with H₂ in a monolith photoreactor", *Chemical Engineering Journal*, 285, 635-649, (2016).
- [2] Hanaor, D. A. H., Sorrell, C. C., "Sand Supported Mixed-Phase TiO₂ Photocatalysts for Water Decontamination Applications", *Advanced Engineering Materials*, 16 (2), 248-254, (2014).
- [3] Miranda, S. M., Lopes, F. V. S., Rodrigues-Silva, C., "Solar photocatalytic gas-phase degradation of n-decane- a comparative study using cellulose acetate monoliths coated with P25 or sol-gel TiO₂ films", *Environ Sci Pollut Res*, 22 (2), 820-832, (2015).
- [4] Sivagami, K., Vikraman, B., Ravi Krishna, R., Swaminathan, T., "Chlorpyrifos and Endosulfan degradation studies in an annular slurry photo reactor", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134 (2), 327-331, (2016).
- [5] Portela, R., Suarez, S., Hernandez-Alonso, M. D., Canela, M. C., Sanchez, B., "Solar/lamp-irradiated tubular photoreactor for air treatment with transparent supported photocatalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 105, 95-102, (2011).
- [6] Pozzo, R. L., Giombi, J. L., Baltanas, M. A., Cassano, A. E., "The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports", *Catalysis Today*, 62, 175-187, (2000).
- [7] Vega, A. A., Keshmiri, M., Mohseni, M., "Composite template-free TiO₂ photocatalyst: Synthesis, Characteristics and photocatalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental*, 104, 127-135, (2011).
- [8] Holmberg, K., Matthews, A., "COATINGS TRIBOLOGY, Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering", *Tribology and interface engineering series*, 56, 2nd edition, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, (2009).
- [9] Ola, O., Maroto-Valer, M., Liu, D., Mackintosh, S., Lee, C. W., Wu, J. C. S., "Performance comparison of CO₂ conversion in slurry and monolith photoreactors using Pd and Rh-TiO₂ catalyst under ultraviolet irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, 126, 172-179, (2012).
- [10] رضایی، م.، سالم، ش.، "بررسی روشهای نوین بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید"، *نشریه مهندسی شیمی ایران*، سال چهاردهم، شماره هشتاد و سوم، (۱۳۹۴).
- [11] Vaiano, V., Sacco, O., Sannino, D., Ciambelli, P., "Photocatalytic removal of spiramycin from wastewater under visible light with N-doped TiO₂ photocatalysts", *Chemical Engineering Journal*, 261, 3-8, (2015).
- [12] Rezaei, R., Mohseni, M., "Impact of natural organic matter on the degradation of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid in a fluidized bed photocatalytic reactor", *Chemical Engineering Journal*, 457-463, (2017).
- [13] Li, D., Zhu, Q., Han, C., Yang, Y., Jiang, W., Zhang, Z., "Photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants in water using a novel cylindrical multi-column photoreactor packed with TiO₂-coated silica gel beads", *Journal of Hazardous Materials*, 285, 398-408, (2015).
- [14] Mehrvar, M., Anderson, W. A., Moo-Young, M., "Preliminary analysis of a tellerette packed-bed photocatalytic reactor", *Advances in Environmental Research*, 6, 411-418, (2002).
- [15] Motegh, M., Van Ommen, J. R., Apple, P. W., Mudde, R. F., Kreuzer, M. T., "Bubble scatter light, yet that does not hurt the performance of bubbly slurry photocatalytic reactor", *Chemical Engineering Science*, 100, 506-514, (2013).
- [16] Vela, N., Fenoll, J., Garrido, I., Navarro, G., Gambin, M., Navarro, S., "Photocatalytic mitigation of triazinone herbicide residues using titanium dioxide in slurry photoreactor", *Catalysis Today*, 252, 70-77, (2015).
- [17] Madadi, S., Sohrabi, M., Royae, S. J., "Performance evaluation of a novel multi-stage axial radial impinging flow photo-reactor for degradation of p-nitrophenol", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 55, 101-111, (2015).
- [18] Ray, A. K., Beenackers, A. A., "Development of a new photocatalytic reactor for water purification", *Catalysis Today*, 40 (1), 73-83, (1998).
- [19] Suganya Josephine, G. A., Mary Nisha, U., Meenakshi, G., Sivasamy, A., "Nanocrystalline semiconductor doped rare earth oxide for the photocatalytic degradation studies on Acid Blue 113: A di-azo compound under UV slurry photoreactor", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 67-72, (2015).
- [20] Ramachandran, S., Sivasamy, A., Kumar, B. D., "Nitrogen doped nanocrystalline semiconductor metal oxide: An efficient UV active photocatalyst for the oxidation of an organic dye using slurry Photoreactor", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134 (2), 445-454, (2016).
- [21] Nilius, N., Ernst, N., Freund, H. J., "On energy transfer processes at cluster-oxide interfaces: silver on titania", *Journal of Chemical Physics Letters*, 349, 351-357, (2001).
- [22] Diwald, O., Thompson, T. L., Goralski, E. G., Walck, S. D., Yates, J. T., "The effect of nitrogen ion implantation on the photoactivity of TiO₂ rutile single crystals", *J. Phys. Chem. B*, 108 (1), 52-57, (2004).
- [23] P. Dybdahl Hede, "Fluid Bed Particle Processing", 1st edition, www.bookboon.com, (2013).

- [24] Saien, J., Asgari, M., Soleymani, A. R., Taghavinia, N., "Photocatalytic decomposition of direct red 16 and kinetics analysis in a conic body packed bed reactor with nanostructure titania coated Raschig rings", *Chemical Engineering Journal*, 151, 295–301, (2009).
- [25] Pestana, C. J., Robertson, P. K. J., Edwards, C., Wilhelm, W., McKenzie, C., Lawton, L. A., "A continuous flow packed bed photocatalytic reactor for the destruction of 2-methylisoborneol and geosmin utilising pelletised TiO₂", *Chemical Engineering Journal*, 235, 293–298, (2014).
- [26] Ida, J., Watanabe, T., Watanabe, S., Matsuyama, T., Yamamoto, H., "Photocatalytic packed bed reactor design for efficient UV light utilization", *Separation and Purification Technology*, 134, 66–72, (2014).
- [27] Portela, R., Suarez, S., Hernandez-Alonso, M. D., Canela, M. C., Sanchez, B., "Solar/lamp-irradiated tubular photoreactor for air treatment with transparent supported photocatalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 105, 95-102, (2011).
- [28] Dijk, V. H. A. V., Simmelink, G., Mul, G., "The influence of water vapour on the photocatalytic oxidation of cyclohexane in an internally illuminated monolith reactor", *Applied Catalysis A: General*, 470, 63-71, (2014).
- [29] Mukherjee, P. S., Ray, A. K., "Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment", *Chemical Engineering Technology*, 22 (3), 253-260, (1999).
- [30] Perego, C., Peratello, S., "Experimental methods in catalytic kinetics", *Catalysis Today*, 52, 133–145, (1999).
- [31] Jafarikojour, M., Dabir, B., Sohrabi, M., Royaei, S. J., "Evaluation and Optimization of a New Design Photocatalytic Reactor Using Impinging Jet Stream on a TiO₂ Coated Disc", *Chemical Engineering and Processing*, 121, 215-223, (2017).
- [32] Berger, T., Sterrer, M., Diwald, O., "Charge trapping and photoadsorption of O₂ on dehydroxylated TiO₂ nanocrystals—an electron paramagnetic resonance study", *Chemphyschem*, 6, 2104–2112, (2005).
- [33] Yamada, Y., Kanemitsu, Y., "Photoluminescence spectrum and dynamics in highly photoexcited rutile TiO₂", *Physica Status Solidi C*, 8, 104–107, (2011).
- [34] Saran, S., Arunkumar, P., Devipriya, S. P., "Disinfection of roof harvested rainwater for potable purpose using pilot scale solar photocatalytic fixed bed tubular reactor", *Water Science & Technology: Water Supply*, in press, (2017).
- [35] Vlachos, P., Stathatos, E., Lyberatos, G., Lianos, P., "Gas-phase photocatalytic degradation of 2, 4, 6-trichloroanisole in the presence of a nanocrystalline Titania film. Applications to the treatment of cork stoppers", *Catalysis Communications*, 9, 1987–1990, (2008).
- [36] Wang, W., Ku, Y., "Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159, 47–59, (2003).
- [37] Denny, F., Scott, J., Peng, G. D., Amal, R., "Channelled optical fibre photoreactor for improved air quality control", *Chemical Engineering Science*, 65 (2), 882-889, (2010).
- [38] Wu, J. C. S., Lin, H. M., Lai, C. L., "Photo reduction of CO₂ to methanol using optical-fiber photoreactor", *Applied Catalysis A: General*, 296, 194-200, (2005).
- [39] Van Gerven, T., Mul, G., Moulijn, J., Stankiewicz, A., "A review of intensification of photocatalytic processes", *Chemical Engineering Process*, 46 (9) 781–789, (2007).
- [40] Lin, H., "An optical fiber monolith reactor for photocatalytic wastewater treatment", *AIChE Journal*, 52 (6), 2271–2280, (2006).
- [41] Sun, R. D., Nakajima, A., Watanabe, I., Watanabe, T., Hashimoto, K., "TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds", *Photochemistry and Photobiology, A*, 136 (1–2), 111–116, (2000).
- [42] Cusick, D. R., Bryan, B., Parker, D. S., Merrill, M. D., Mehanna, M., Kiely, P. D., Liu, G., Logan, B. E., "Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater", *Applied microbiology and biotechnology*, 89 (6), 2053-2063, (2011).
- [43] Lin, L., Wang, H., Xu, P., "Immobilized TiO₂-reduced graphen oxide nanocomposites on optical fibers as high performance photocatalysts for degradation of pharmaceuticals", *Chemical Engineering Journal*, 310 (2), 389-398, (2016).
- [44] Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S., Heisler, G., "New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol", *Environmental Science & Technology*, 28 (4), 670-674, (1994).
- [45] Lin, L., Wang, H., Luo, H., Xu, P., "Enhanced photocatalysis using side-glowing optical fibers coated with Fe-doped TiO₂ nanocomposite thin films", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 307–308, 88–98, (2015).
- [46] Barton, I., Matejec, V., Matousek, J., "Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ coating on glass slides and optical fibers for methylene blue or methyl orange decomposition under different light excitation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 317, 72-80, (2015).
- [47] Zhao, X., Guo, L., Qu, J., "Photoelectrocatalytic oxidation of Cu-EDTA complex and electrodeposition recovery of Cu in a continuous tubular photoelectrochemical reactor", *Chemical Engineering Journal*, 239, 53-59, (2014).

- [48] An, T., Xiong, Y., Li, G., Zha, C., Zhu, X., "Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 152, 155–165, (2002).
- [49] Jaramillo-Gutierrez, M. I., Rivero, E. P., Cruz-Diaz, M. R., Nino-Gomez, M. E., Pedraza-Avella, J. A., "Photoelectrocatalytic hydrogen production from oilfield-produced wastewater in a filter-press reactor using TiO₂-based photoanodes", *Catalysis Today*, 266, 17-26, (2016).
- [50] Koo, M. S., Cho, K., Yoon, J., Choi, W., "Photoelectrochemical Degradation of Organic Compounds Coupled with Molecular Hydrogen Generation using Electrochromic TiO₂ Nanotube Arrays", *Environmental Science & Technology*, 51 (11), 6590-6598, (2017).
- [51] Yamamoto, T., Katsumata, H., Suzuki, T., Kaneco, S., "Photoelectrochemical Reduction of CO₂ in Methanol with TiO₂ Photoanode and Metal Cathode", *ECS Transactions*, 75 (50), 31-37, (2017).