

Reproducibility enhancement of the photocatalytic reactions in water treatment industry, Standardization of operating conditions effective on the photocatalytic performance by purposefulness design of photoreactor

Ali Akbar Zinatizadeh

Faculty member, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran.

(Corresponding Author). zinatizadeh@gmail.com

Hooman Rezaei

Ph.D. in Applied Chemistry, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran.

hooman_rezaee@yahoo.com

Safoora Nazari

Doctoral Student in Applied Chemistry, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran.

safooranazari53@yahoo.com

Mina Doulatshah

Doctoral Student in Applied Chemistry, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran.

mina.doulatshah.97@gmail.com

Mohammad Joshaghani

Faculty member, Department of Mineral Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran.

joshaghanim@yahoo.com

Sirus Zinadini

Faculty member, Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran.

sirus.zeinadini@gmail.com

Ali Ashraf Derakhshan

Faculty member, Phytochemistry Research Group, Environmental Research Center, Razi University, Kermanshah, Iran.

Abstract:

Initially, this project attempted to demonstrate the purposefulness of the design and construction of the photoreactor by presenting the details of the design of photoreactor components in the form of electrical and mechanical drawings, serving as the foundation for the standardization of operational parameters affecting the performance of photocatalytic materials. In the following, it provides a discussion of the results of analyses pertaining to the characterization of selected photocatalytic materials as representatives of photocatalytic families active under ultraviolet and visible radiation, which, in addition to the prediction of their properties under a variety of operational conditions, establishes a foundation for the scientific justification and rationality of the effectiveness of the photocatalytic performance efficiency of the aforementioned materials in relation to the operating conditions of the photoreactor. In the final part, operating conditions affecting performance efficiency and their range have been discussed and optimized in detail to investigate the performance of photocatalytic materials. This project, by designing and installing new mixing systems, radiation sources, reaction cell holders, and a temperature controller in the photoreactor, investigating the effects of operational parameters controlled by them on photocatalytic performance efficiency, and presenting a report, was able to take a successful step towards the standardization of photocatalytic processes.

Keywords:

Photocatalyst; photoreactor; standardization; water treatment

Progress and development of Kermanshah province

Kermanshah Management and Planning Organization, 2026, Vol. 4, No. 4 pp 1-47.

Received: 24/06/2024- **Accepted:** 15/06/2026

بهبود شرایط بکارگیری واکنش های فتوکاتالیستی در صنعت تصفیه آب، استانداردسازی شرایط عملیاتی مؤثر بر راندمان عملکرد فتوکاتالیستی با طراحی هدفمند فتوراکتور

علی اکبر زینتی زاده

عضو هیئت علمی گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.
(نویسنده مسئول) zinatizadeh@gmail.com.

هومن رضایی

دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.
hooman_rezaeee@yahoo.com

صفورا نظری

دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.
safooranazari53@yahoo.com

مینا دولتشاه

دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.
mina.doulatshah.97@gmail.com

محمد جوشقانی

عضو هیات علمی گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.
joshaghanim@yahoo.com

سیروس زین الدینی

عضو هیات علمی گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.
sirus.zeinaddini@gmail.com

علی اشرف درخشان

عضو هیات علمی پژوهشی، گروه فیتوشیمی، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.
tagheboostan@gmail.com

چکیده

این مقاله در ابتدا با ارائه جزئیات طراحی اجزای فتوراکتور در قالب نقشه‌های الکتریکی و مکانیکی، سعی در اثبات هدفمند بودن این تحقیق جهت استانداردسازی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر عملکرد مواد فتوکاتالیستی را دارد. در ادامه، تحلیلی از نتایج آنالیزهای مرتبط با مشخصه‌یابی مواد فتوکاتالیستی منتخب به عنوان نماینده‌هایی از خانواده‌های فتوکاتالیستی فعال تحت تابش‌های فرابنفش و مرئی ارائه شده که علاوه بر امکان‌پذیر نمودن پیش‌بینی خواص آنها تحت شرایط عملیاتی گوناگون، زمینه استدلال و توجیه علمی تأثیرپذیری راندمان عملکرد فتوکاتالیستی مواد مذکور را در برابر شرایط عملیاتی اعمال‌شده توسط فتوراکتور، فراهم می‌سازد. در بخش پایانی نیز، شرایط عملیاتی مؤثر بر راندمان عملکردی و دامنه آنها برای بررسی عملکرد مواد فتوکاتالیستی به تفصیل مورد بحث و بهینه‌سازی قرار گرفته است. نتایج این مقاله نشان داد، با طراحی و تعیبه سیستم‌های نوین اختلاط، منبع تابشی، نگهدارنده سل‌های واکنش و کنترل‌کننده دما در فتوراکتور، بررسی اثرات پارامترهای عملیاتی کنترل شده توسط آنها بر راندمان عملکرد فتوکاتالیستی و ارائه گزارش، توانسته گامی موفق را به سوی استانداردسازی فرایندهای فتوکاتالیستی بردارد.

کلید واژه‌ها: فتوکاتالیست، فتوراکتور، استانداردسازی، تصفیه آب

سازمان مدیریت و برنامه‌ریزی استان کرمانشاه

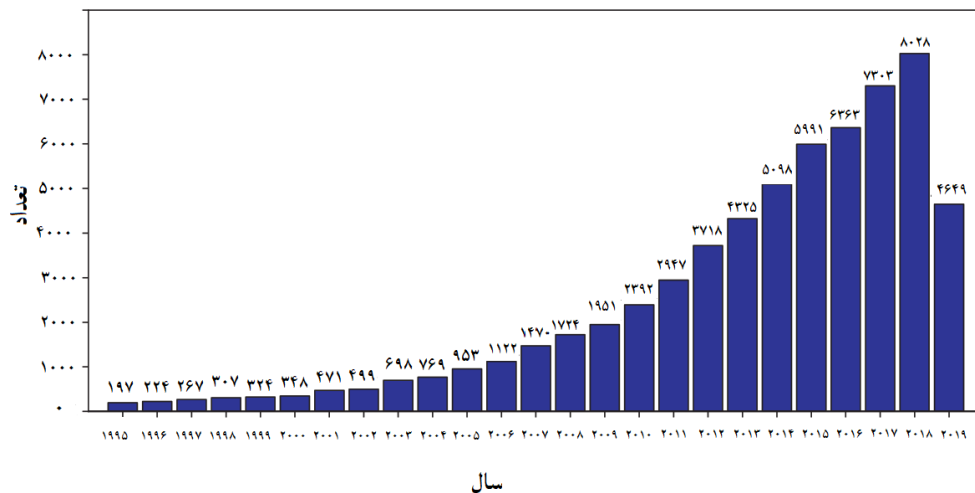
فصلنامه پیشرفت و توسعه استان کرمانشاه، دوره ۴، شماره ۴، ص ۱-۴۷

تاریخ ارسال: ۱۴۰۳/۰۴/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۳/۲۵

۱- مقدمه

حل مشکلات زیست محیطی در راستای بهبود کیفیت آب و هوا، که عناصر حیاتی بقای انسان‌ها هستند، از جمله چالش‌های مهم جوامع امروزی می‌باشد. دستیابی به این امر مهم، مستلزم توسعه فناوری‌های تصفیه مناسب و استانداردسازی این رویکردها به جهت بهره‌گیری مطلوب از آنهاست. محققین، تعریف جامعی از استانداردسازی فرایند را ارائه کردند (زی^۱ و همکاران): «استانداردسازی، فرآیندی است شامل اجرا و توسعه استانداردهای فنی بر اساس اتفاق نظر گروه‌های گوناگونی که شامل شرکت‌های تجاری، کاربران، گروه‌های ذی‌نفع، سازمان‌های استاندارد و دولت‌ها می‌شود.

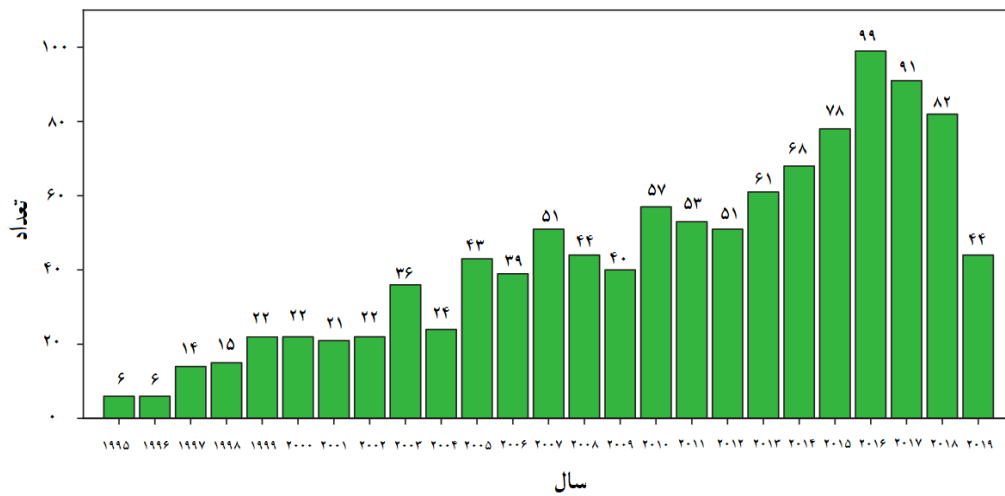
اما این تعریف دارای نواقصی می‌باشد از جمله وجود اصطلاح "گروه‌های ذی‌نفع" در این تعریف که سبب تضعیف توسعه سریع رویه‌های استانداردسازی می‌شود. به‌علاوه، حوزه‌ای تحقیقاتی نظیر فرآیندهای فتوکاتالیستی از جمله مواردی است که دائماً در حال تغییر بوده و انتشار مقالات پژوهشی در این زمینه نیز از روندی رو به رشد برخوردار می‌باشد (شکل ۱). در نتیجه، فشار قابل توجهی بر استاندارد سازی فرایندهای فتوکاتالیستی از جمله در زمینه پاسخ دینامیکی، تحمیل می‌گردد.



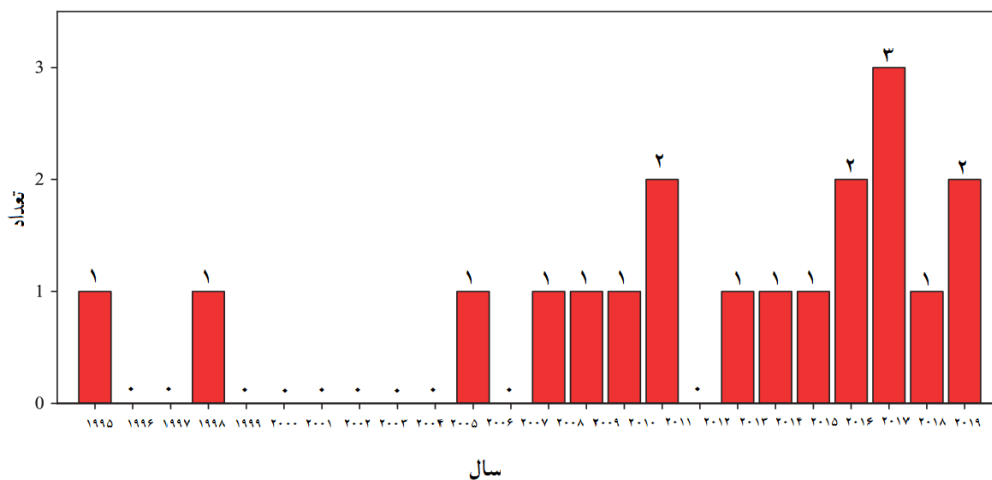
شکل ۱. روند رو به رشد انتشار مقالات علمی در زمینه فرآیندهای فتوکاتالیستی بین سال‌های ۱۹۹۵ تا ۲۰۱۹

(با سقف حیرت‌انگیز ۸۰۰۰ مقاله در سال ۲۰۱۸).

با این حال، روند به افزایش انتشار مقالات و آثار علمی متمرکز بر این موضوع، نشان دهنده اهمیت انکارناپذیر بهره‌گیری از فتوراکتورها می‌باشد. بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهند که تاکنون تنها ۱ تا ۱.۵ درصد از نشریات علمی معتبر بر مطالعه صریح راکتورهای فتوکاتالیستی متمرکز بوده‌اند (شکل ۲). لازم به ذکر است که روند رشد مشاهده شده در شکل ۲ با روند رشد مقالات علمی در حوزه فرآیندهای فتوکاتالیستی (شکل ۱) مطابقت دارد. تفاوت معنادار تعداد مطالعات صورت گرفته در این دو زمینه نیز از آنجایی قابل قبول و توجیه‌پذیر می‌باشد که طبیعتاً علوم بنیادی بسیار گسترده‌تر از زمینه تحقیقاتی کاربردی آن می‌باشد.



شکل ۲. روند فزاینده انتشار مقالات علمی در زمینه فوتوواکتورها بین سال‌های ۱۹۹۵ تا ۲۰۱۹ (به‌طور پیوسته سهمی ۱.۵ درصدی از کل انتشارات به فوتوواکتورها اختصاص یافته است).



شکل ۳. تعداد مقالاتی که بین سال‌های ۱۹۹۵ تا ۲۰۱۹ به‌صورت مستقیم به استانداردسازی اختصاص یافته‌اند.

همزمان با پی‌بردن به پتانسیل واقعی راکتورهای فتوکاتالیستی، تعداد بسیاری ایده طراحی راکتور جالب توجه با محوریت اصلی به کارگیری تابش نور خورشید نیز توسعه یافتند. علت چ‌انین جهت‌گیری موضوعی، ارزان و در دسترس بودن نور خورشید به‌عنوان منبعی تجدیدپذیر می‌باشد که متغیر اصلی در این میان، توزیع نور خورشید در سطح سیاره ماست. بلك و همکارانش، ایزوپلیت‌هایی دقیق را در اختیار جامعه علمی قرار دادند که توزیع انرژی خورشیدی در سطح زمین یعنی نمادی از نابرابری تابش نور خورشید را با صحت بالایی به نمایش می‌گذارند (بلاک^۱ و همکاران).

1 . Black

این اطلاعات نمایانگر این است که میزان انرژی تابش خورشید در مناطق مختلف جغرافیایی متفاوت بوده، تفاوت اصلی در این میان، در ترکیب اجزای طیف نور و فعالیت مواد فتوکاتالیستی نهفته است. بررسی‌های صورت گرفته حاکی از آنند که نور خورشید تنها حاوی ۵ درصد نور فرابنفش بوده و جزء اصلی تشکیل دهنده آن از طیف نور مرئی می‌باشد (مالاتو^۱ و همکاران). با این وجود، فعال‌ترین فتوکاتالیست‌های شناخته شده تاکنون، فتوکاتالیست‌های فعال در ناحیه تابش فرابنفش هستند که از جمله آنها می‌توان به دی‌اکسید تیتانیوم (P25) اشاره نمود (اهتانو^۲ همکاران). این مسئله علی‌رغم چاپ تعداد بسیاری از مقالات متمرکز بر فتوکاتالیست‌های فعال در طیف مرئی و هم‌چنین با توجه به این واقعیت علمی می‌باشد که فتوکاتالیست‌های فعال در ناحیه فرابنفش به دلیل باندگپ بزرگتر دارای بازده کوانتومی بیشتری هستند. بنابراین، وظیفه مضاعفی به دانشمندان و مهندسان شاغل در این زمینه محول شده است تا با حفظ تمرکز اصلی خود بر طراحی و ساخت فتوراکتور به جای ماده فتوکاتالیستی، از طریق توسعه هوشمندانه فتوراکتورهایی با راندمان عملکردی قابل توجه به‌طور مؤثر از نور خورشید بهره‌مند گردند. موضوع مورد بحث، یکی از مسائل اصلی می‌باشد که اختلاف فاحش تعداد مقالات تحقیقاتی بنیادی و کاربردی در زمینه فرایندهای فتوکاتالیستی را توجیه می‌نماید.

ستاپ‌های واکنش فتوکاتالیستی، با به‌کارگیری تنها یک منبع تابش و یک مخزن واکنش، در محیط‌های دانشگاهی و صنعتی به آسانی قابل دسترس می‌باشند. چنین سهولت دسترسی همراه با کالایی شدن رو به رشد منابع تابشی فرابنفش و نور مرئی، فرآیند طراحی فتوراکتور را به بستری تبدیل نموده که زمینه بروز خلاقیت و توسعه رویکردهای متعدد برای کاربردهای فتوکاتالیستی گوناگون را فراهم می‌نماید. با این حال، در چنین شرایطی که انواعی از ستاپ‌های آزمایشگاهی در دسترس می‌باشد، ارائه گزارشی دقیق از پارامترهای واکنش فتوکاتالیستی به منظور بسط و تضمین بازتولیدپذیری شرایط واکنش در انواعی از پیکربندی‌ها و ستاپ‌های گوناگون، ضروری خواهد بود (بگلیونی^۳ و همکاران).

بنابراین، لازم است که علاوه بر گزارش اطلاعات مختص به شیمی مواد فتوکاتالیستی، بخشی از تحقیقات منتشر شده در زمینه فرایندهای فتوکاتالیستی به گزارش پارامترهای مذکور اختصاص یابد. عدم امکان دسترسی به داده‌هایی از جمله تفاوت‌های موجود در شارفوتون، دمای واکنش، اتمسفر، انتقال جرم (تکان دادن/هم‌زدن/اختلاط) و انحلال‌پذیری، دلیل اصلی بازتولیدپذیری بسیار محدود واکنش‌های فتوکاتالیستی منتشر شده در تحقیقات می‌باشد (لی^۴، اسوجتروپ^۵ و همکاران).

تعیین مشخصات منبع نور از جمله خروجی طیف و شدت آن به‌عنوان عنصر مرکزی هر راکتور فتوکاتالیستی در گزارش و بازتولید شرایط واکنش از اهمیتی بسیار برخوردار بوده اما این اطلاعات اغلب در مقالات و استانداردهای منتشر شده یافت نمی‌شود. علاوه بر این، منابع نور به‌دلیل ناکارآمدی و غیر ایده‌آل بودن ذاتی آنها، نه تنها فوتون، بلکه گرما نیز منتشر می‌کنند. گرمای تولید شده علاوه بر تأثیر بر طول عمر و شدت نور لامپ، با تابیدن به مخلوط

1. Malato
2. Ohtani
3. Buglioni
4. Le
5. Svejstrup

واکنش در طی زمان مشخصی دمای آن را افزایش می‌دهد. از سویی دیگر، فرآیندهای درونی واکنش فتوکاتالیستی مانند بازگشت الکترون از حالت‌های ارتعاشی بالاتر به پایین‌ترین سطح ارتعاشی (قانون کاشا) یا حالت پایه (تبدیل داخلی)، می‌تواند باعث افزایش قابل توجه دمای مخلوط واکنش شود. افزایش دمای مذکور می‌تواند منجر به ایجاد مسیرهای حرارتی غیرمولد، تغییر در سینتیک واکنش، تبخیر حلال یا افزایش حلالیت مواد در مخلوط‌های ناهمگن و در نتیجه، متفاوت شدن نتایج یک واکنش فتوکاتالیستی گردد. به کارگیری سیستم‌های خنک‌کننده برای لامپ‌ها و مخازن واکنش (به‌عنوان مثال، فن‌ها) یک راهکار امیدوارکننده است. با این حال، اندازه‌گیری دقیق دمای مخلوط واکنش و کنترل آن در طی فرایند فتوکاتالیستی سبب افزایش بازتولیدپذیری شرایط عملیاتی خواهد شد (شیدکیو^۱ و همکاران).

نوع و ساختار راکتورهای فتوکاتالیستی، که تعیین‌کننده میزان یکتواختی توزیع نور و شدت منبع تابش می‌باشد، نیز در بررسی دقیق سینتیک واکنش‌های فتوکاتالیستی نقش بسزایی دارند. همچنین، مواد سازنده راکتور فتوکاتالیستی و هندسه آنها، به دلیل تأثیر بر جذب، پخش یا بازتاب نور، می‌توانند به طور قابل توجهی بر تعداد فوتون‌هایی که به فتوکاتالیست می‌رسند، تأثیر بگذارند (لی^۲). بر اساس قانون لامبرت-بیر، با افزایش طول مسیر تابش در یک محیط، شار فوتونی به صورت تصاعدی کاهش می‌یابد. در واقع، از آنجایی که شدت نور متناسب با مجذور فاصله بین منبع نور و راکتور واکنش کاهش می‌یابد، فاصله بین منبع نور و راکتور فتوکاتالیستی بر راندمان واکنش فتوکاتالیستی تأثیرگذار خواهد بود. علاوه بر این، با توجه به ضرایب خاموشی بالای اغلب فتوکاتالیست‌های مورد استفاده در فرایند فتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی، نفوذ نور در چنین واکنش‌هایی اغلب تنها به چند میلی‌متر اول مخلوط واکنش در راکتور فتوکاتالیستی می‌رسد (لی^۲ و اسوجتروپ^۳ و همکاران). بر این اساس، پارامترهایی مانند انتقال جرم (هم‌زدن/تکان دادن/اختلاط) و هندسه راکتور واکنش و حتی قطر راکتور در یک واکنش فتوکاتالیستی می‌تواند در اطمینان بخشی و تکرارپذیری داده‌های واکنش بسیار مهم باشد، اما اغلب در توضیحات مقالات و مستندات منتشر شده حذف می‌شوند (لی^۲ و راوتز^۳ همکاران). گزارش توصیفی داده‌های حاصل از این مجموعه آزمایش‌ها در کنار مشخصات فنی فتوراکتور، نه تنها برای جامعه علمی ازارش بالایی برخوردار بوده، بلکه به بهبود بازتولیدپذیری شرایط عملیاتی اعمال‌شده بر واکنش نیز کمک خواهد نمود (کورسوران^۴ و همکاران).

همان‌طور که به تفصیل توضیح داده شد، پارامترهای عملکردی قابل توجه زیادی در طراحی یک راکتور فتوکاتالیستی وجود دارد که باید با در نظر گرفتن ساختار و غلظت مولکول مورد نظر و همچنین حضور سایر ترکیبات مزاحم تنظیم و بهینه شوند. در این راستا، استانداردها و سازمی می‌تواند با ارائه نتایج عملکرد فتوکاتالیستی تحت شرایط واکنش مشخص با درجه تکرارپذیری بالا، در زمان و هزینه صرفه‌جویی کند. در حال حاضر، برخی از

1. Shvydkiv
2. Lee
3. Ravetz
4. Corcoran

استانداردسازی‌ها منجر به ارائه استانداردهای ISO شده است که اغلب در آزمایش‌های ارزیابی فتوکاتالیستی جدید استفاده می‌شوند (میلز^۱ و همکاران).

در مجموع ۳۷ استاندارد ISO از سال ۲۰۰۷ برای مواد فتوکاتالیستی (با استفاده از کلمه کلیدی فتوکاتالیز در جستجوی پایگاه داده ISO) و فناوری (تصفیه آب و هوا و ضد عفونی در پایگاه داده استاندارد) ثبت شده است. در بین این استانداردهای ISO، یکی از آنها حذف شده و ۹ مورد نیز در حال حاضر در دست توسعه هستند. در نگاه اول، این موضوع که در ۱۲ سال گذشته، ۳۷ تلاش برای استانداردسازی پیشنهاد شده است، رویکردی امیدوارکننده به نظر می‌رسد. با این حال، برابر بودن تعداد استانداردهای ISO موجود با تعداد مقالات منتشر شده در این زمینه هنوز جای تامل و تدبیر دارد. این موضوع نشان دهنده فضای زیاد توسعه و بهبود و همچنین خواستار تلاش‌های بیشتر برای استانداردسازی فرایند فتوکاتالیستی است.

علاوه بر این، از آنجایی که استانداردهای ISO ثبت شده حتی در نشریاتی که بر روی راکتورها و تصفیه آب متمرکز هستند، منتشر نشده‌اند، نتایج فرایند فتوکاتالیستی به دست آمده در آن استانداردها نمی‌تواند با اطمینان در موقعیت استاندارد، مرجع قرار گیرند. با این حال، موضوع استانداردسازی فرایندها در حوزه تحقیق، از نظر نویسندگان تا حدودی غیر ضروری شناخته می‌شود.

یکی از آزمایش‌های استانداردسازی کارآمد، آزمایش‌های مبتنی بر رنگ متیلن بلو است که در استاندارد ISO به شماره 10678:2010 به تفصیل شرح داده شده است. این آزمایش به دلیل سادگی و راحتی اندازه‌گیری تغییر غلظت محلول رنگ متیلن بلو با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis (در ۶۶۴ نانومتر) از جمله پرکاربردترین آزمایشات محسوب می‌شود. در بسیاری از مقالات، استاندارد بین‌المللی ISO در فرمت‌های غیراصولی جهت بررسی فعالیت فتوکاتالیستی مواد نیمه رسانا استفاده می‌شود (لاکشمی^۲، زو^۳، لاجب^۴، امبشی^۵، یاو^۶، ژاو^۷ و همکاران). با این حال، مشکلات عمده‌ای در این نوع رویکرد مانع از اطمینان‌پذیری و صحت کاربردهای عملی آن می‌شود. از جمله این مشکلات، در دسترس نبودن رنگ متیلن بلو با خلوص بالا به دلیل تفاوت بین کیفیت این رنگ با وجود ادعای خلوص یکسان رنگ برندهای مختلف می‌باشد (موری^۸ و همکاران). علاوه بر این، تجزیه متیلن بلو به عنوان یک رنگ کاتیونی، به شدت به نقطه بار صفر فتوکاتالیست بستگی دارد که ممکن است از مقدار pH برابر با ۱ تا ۷ بسیار متغیر باشد (بایی^۹ و همکاران). زیرا در این حالت بار منفی سطح فتوکاتالیست سبب افزایش جذب سطحی و تأثیر بر روند فعالیت فتوکاتالیستی خواهد شد. علاوه بر این، وجود مکانیسم شناخته شده حساس‌سازی با استفاده از رنگ (که طی آن، رنگ الکترون را به نوار رسانایی نیمه هادی تزریق می‌کند (کاسا^{۱۰} و همکاران)، تشخیص تخریب واقعی

1. Mills
2. Lakshmi
3. Xu
4. Lachheb
5. Umehbayashi
6. Yao
7. Zhao
8. Mowry
9. Baia
10. Kása

فتوکاتالیستی از اثر مکانیسم حساس سازی را دشوار می کند. شایان ذکر است که طبق اطلاعات موجود در پایگاه داده، این استاندارد ISO از زمان انتشار تاکنون هیچ نوع به روزرسانی یا پیوستی نداشته است.

استاندارد ISO 21066:2018 که شامل ارزیابی کیفی و نیمه کمی فعالیت فتوکاتالیستی سطوح با کاهش رنگدانه رسازورین می باشد را می توان به نوعی به روزرسانی در استانداردسازی فعالیت فتوکاتالیستی در نظر گرفت. این استاندارد با دارا بودن جزئیات بسیار خاصی مانند روش تست مشخص شده برای سطوح مسطح فتوکاتالیستی که ماکرو متخلخل نیستند (مانند شیشه های فتوکاتالیستی تجاری، رنگ، کاشی ها و مواد سایبان) در مقایسه با سایر استانداردها بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، کاربرد این استاندارد به واسطه عدم ارزیابی فعالیت سطوح فتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی و همچنین عدم توانایی آنها در ارزیابی تصفیه هوا، تصفیه آب، خاصیت خود تمیز کردن یا ضد عفونی کردن، محدود می شود. استفاده از رسازورین در چندین مقاله منتشر شده موجب بهره گیری از آن، مشابه متیلن بلو، در فرایندهای فتوکاتالیستی شده است (میلز^۱، موهان^۲، روچکیند^۳، پاول^۴ و همکاران). با این وجود، کاهش فعالیت نوری کاتالیست ها در فرایندهای کاتالیستی (تیانکون^۵، وایس^۶ و همکاران) و فتوکاتالیستی (خیاط^۷، ایبودن^۸ و همکاران) به واسطه ایجاد مسمومیت با گوگرد هنگام استفاده از این ماده، امری غیر قابل اجتناب می باشد. علاوه بر این، روش های ارزیابی دیگری برای سطوح خود تمیز شونده توسط میلز و همکاران بر اساس گلیسرول و همچنین در استاندارد ISO 27448:2009 با استفاده از زاویه تماس آب پیشنهاد شده است (پاول^۹ و همکاران). استاندارد ISO 10676:2010 نیز برای غلبه بر مشکلات عمومی در مورد رنگ ها و استفاده از دی متیل سولفو کسید در تنظیم و کنترل راکتورهای فتوکاتالیستی ارائه شده است. نقطه ضعف اصلی این استاندارد، ابزارهای تحلیلی پیچیده مورد نیاز (کروماتوگرافی یونی و گازی) در کنار اثر مسمومیت گوگرد که قبلاً ذکر شد، می باشد.

استانداردهای بین المللی و ملی مرتبط با بررسی عملکرد فتوکاتالیستی مواد فعال نوری در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. نتیجه مطالعات نشان داد که کلیه استانداردهای ملی تدوین شده فوق الذکر از نوع معرفی روش آزمون می باشند و در تمامی روش های ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی از اکسید تیتانیوم (TiO₂) به عنوان مواد فعال نوری در زمینه های مختلف و تحت تابش نور فرابنفش مورد استفاده قرار گرفته شده که بر این اساس اکسید تیتانیوم به عنوان فتوکاتالیست مورد بررسی در این مقاله انتخاب گردید. از جمله استانداردهای ملی که برای انجام این مقاله مد نظر قرار گرفت استاندارد ملی به شماره ۱۴۲۴۳ می باشد که یک روش آزمون برای ارزیابی خواص فتوکاتالیستی مواد فعال نوری تثبیت شده تحت تابش نور فرابنفش (لامپ فلورسنت UVA-BLB / LB) می باشد، که از استاندارد بین المللی ایزو به شماره ۱۰۶۷۸ استخراج شده است.

1. Mills
2. Mohan
3. Rochkind
4. Powell
5. Tiancun
6. Wise
7. Khayyat
8. Ibadon

جدول ۱. استانداردهای بین‌المللی و ملی مرتبط با بررسی عملکرد فتوکاتالیستی مواد فعال نوری.

| ردیف | استاندارد ملی (ISIRI) | استاندارد بین‌المللی (ISO) | کاربرد | نوع منبع تابشی و شدت تابش و نوع فتوکاتالیست | تجهیزات مورد استفاده | نوع پاسخ دریافتی |
|------|-----------------------|----------------------------|--|--|--|---|
| ۱ | ۱۲۶۵۹ | ۲۷۴۴۷ | بررسی خواص آنتی باکتریال فتوکاتالیستی (تثبیت شده) | UV-A: (BLB) 0.01 mW.cm ⁻² TiO ₂ | UV-سنج - لامپ UV- میکروسکوپ | میزان فعالیت ضد باکتری سطح (RL) |
| ۲ | ۱۲۶۶۹ | ۲۲۱۹۷ (۱-۵) | بررسی حذف آلاینده های هوا در تصفیه هوا | UV-A: (BLB/BL) 10 W.m ⁻² TiO ₂ | کپسول گاز آرگون- فتوراکتور-کمپرسور هوا-کروماتوگرافی گازی - لامپ UV | میزان آلاینده باقی مانده در خروجی فتوراکتور |
| ۳ | ۱۳۳۹۷ | ۲۷۴۴۸ | بررسی خاصیت خودتمیز شونده فتوکاتالیستی (تثبیت شده) | UV-A: (BLB) 2 mW.cm ⁻² 10 mW.cm ⁻² TiO ₂ | UV-سنج - لامپ UV- زاویه تماس سنج | میزان زاویه تماس بین آب و سطح کاتالیست |
| ۴ | ۱۴۲۴۳ | ۱۰۶۷۸ | بررسی حذف فتوکاتالیستی متیلن بلو در تصفیه آب | 320:≤λ≤400 UV-A 10 W. m ⁻² TiO ₂ | UV-سنج - لامپ UV- اسپکتروفتومتر | سرعت تخریب ویژه و بازده فوتونی |
| ۵ | ۱۶۹۷۸ | ۱۰۶۷۶ | تصفیه آب: بررسی حذف فتوکاتالیستی در DMSO تصفیه آب | UV-A: (BLB/BL) 2 mW.cm ⁻² TiO ₂ | UV-سنج - لامپ UV- فتوراکتور- کروماتوگرافی گازی | میزان غلظت در DMSO خروجی فتوراکتور |

فرایند فتوکاتالیستی یکی از امیدوارکننده‌ترین رویکردهای پاک‌سازی و تصفیه محیط‌زیست از آلاینده‌ها می‌باشد. علی‌رغم تعداد رو به افزایش مقالات منتشر شده در این زمینه، تعداد کمی از مقالات در حیطه توسعه راکتورهای فتوکاتالیستی و حتی تعداد کمی از مقالات با رویکرد استانداردسازی راکتورهای فتوکاتالیستی منتشر شده‌اند. بدیهی است که در راستای دستیابی به عملکرد مطلوب یک فتوکاتالیست خوب تحت شرایط خاص، استانداردسازی امری الزامی است. در حال حاضر، استانداردهای ISO مختلفی در دسترس هستند اما عدم ارتباط این استانداردها با استانداردسازی راکتورهای فتوکاتالیستی نشان‌دهنده خلا ارتباطی بین توسعه راکتورهای فتوکاتالیستی و توسعه فرایند فتوکاتالیستی می‌باشد. در حیطه استانداردسازی فرایند فتوکاتالیستی، علیرغم تلاش‌های متعدد و امیدوارکننده از جمله حساس‌سازی با رنگ‌های مختلف، حذف باکتری‌ها، یا استانداردهای مربوط به تمیز کردن هوا، هنوز در زمینه استانداردسازی راکتورهای فتوکاتالیستی پژوهش‌های متمرکز و جامعی وجود ندارد. به

طور خلاصه، ما معتقدیم که با وجود دلایل متعدد محدود بودن کاربرد گسترده فرایندهای فتوکاتالیستی در آزمایشگاه‌ها و همچنین در صنعت، اصلی‌ترین عامل عدم تکرارپذیری فرایند است. در راستای غلبه بر این چالش، توسعه استانداردهای مرتبط و گزارش پارامترهای حیاتی همراه با ملاحظات که در بالا مورد بحث قرار گرفت، می‌تواند تکرارپذیری و کاربرد فرایندهای فتوکاتالیستی را بهبود بخشد.

۲- مواد و روش‌ها

در این بخش که به ارائه جزئیاتی در خصوص مواد و روش‌های به کار رفته در پروژه استانداردسازی فتوراکتور می‌پردازد، دربردارنده ۳ بخش کلی می‌باشد. بخش اول، اطلاعات مرتبط با مواد اولیه به کار رفته در ساخت فتوراکتور و روش‌ها و نرم‌افزارهای مورد استفاده جهت طراحی اجزای مکانیکی و الکتریکی را در اختیار قرار می‌دهد. بخش دوم، با تمرکز بر مواد فتوکاتالیستی مورد استفاده، به تشریح مشخصات مواد شیمیایی، روش‌های سنتز و آنالیزهای ساختاری صورت پذیرفته می‌پردازد. در نهایت، بخش پایانی، با تمرکز بر محوریت اصلی استانداردسازی و بازتولیدپذیری پارامترهای عملیاتی منتخب در فتوراکتور، چگونگی ارزیابی راندمان عملکردی فتوکاتالیست را بیان می‌کند.

۲-۱- طراحی و ساخت فتوراکتور

از جمله دغدغه‌های بسیار مهم در زمینه ارزیابی میزان فعالیت فتوکاتالیستی ترکیبات فعال نوری، می‌توان به بررسی عملکرد آنها در شرایط عملیاتی پایدار و در عین حال قابل کنترل اشاره نمود. در این مقاله، با بهره‌گیری از تجربیات پیشین، تلاش‌های صورت گرفته و دستاوردهای حاصل در زمینه بررسی و استانداردسازی فرایندهای فتوکاتالیستی در تصفیه آب، طراحی و ساخت یک دستگاه فتوراکتور در مقیاس آزمایشگاهی انجام پذیرفت. مقاله پیش‌رو که دنباله‌رو هدف اساسی و مشترک بین طرح‌های استانداردسازی واکنش‌های فتوکاتالیستی یعنی «بهبود بازتولیدپذیری شرایط عملیاتی مؤثر بر راندمان حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌های محیط آبی» می‌باشد، از راه ایجاد زمینه کاهش سهم خطای دستگاهی و افزایش دقت و تکرارپذیری داده‌های مرتبط با بررسی عملکرد فتوکاتالیستی در فتوراکتور ساخته شده، می‌تواند مسیر بازتولیدپذیری پارامترهای عملیاتی کلیدی را برای انواعی از مواد فتوکاتالیستی هموارتر نماید.

۲-۱-۱- مواد اولیه و قطعات

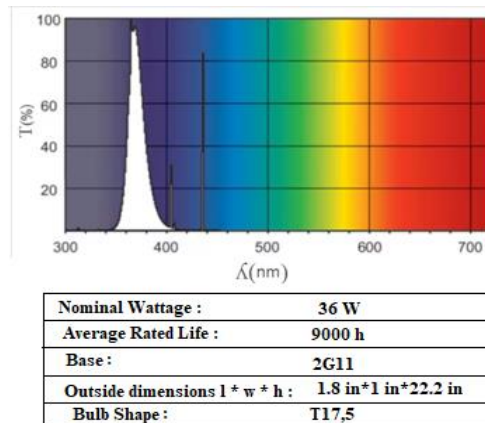
اجزای مکانیکی ستاپ مورد نظر از جمله چهارچوب و بدنه اصلی، از مجموعه‌ای از مواد اولیه مقاوم در برابر رطوبت و همچنین مقاوم در برابر دمای افزایش یافته (آلیاژ آلومینیوم در چهارچوب ستاپ و ورقه استنلس استیل نگیر در بدنه) ناشی از تابش لامپ‌ها ساخته شده است. اجزای الکتریکی ستاپ تهیه شده از جمله منابع تغذیه، منابع تابش و سیستم‌های کنترل کننده، شامل مجموعه‌ای از قطعات و تجهیزات الکترونیکی اولیه بوده است.

۲-۱-۲- روش‌های طراحی و آنالیز اجزای فتوراکتور

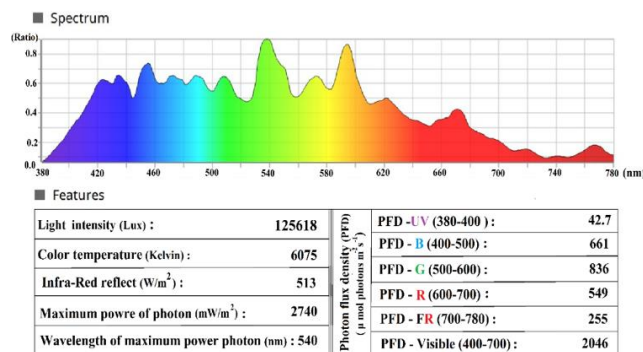
به‌عنوان یکی از محورهای اصلی طراحی و ساخت فتوراکتور در مقاله حاضر، نقشه‌های مکانیکی و الکتریکی مرتبط با اجزای راکتور بر اساس پارامترهای عملیاتی که مورد هدف استانداردسازی قرار گرفته بودند، طراحی شده

و در بدو مقاله، در قالب طرح‌های اولیه ارائه گردید. سپس، طرح‌های اولیه با بهره‌گیری از تخصص شماری از کارشناسان رشته‌های مکانیک و برق، مورد بررسی قرار گرفته و موارد نیازمند اصلاح، شناسایی گردید. اعمال نمودن اصلاحات پیشنهادی بر روی نقشه‌های اولیه، در نهایت، به نقشه‌های اصلی مکانیکی و الکتریکی مرتبط با طراحی اجزای فتوراکتور منجر شد. طراحی و تدوین نقشه‌های مکانیکی که در بردارنده جزئیات مرتبط با پیکربندی و ابعاد تجهیزات مکانیکی می‌باشد، توسط نسخه ۲۰۲۰ نرم‌افزار Shaper 3D صورت گرفته است. نقشه‌های الکتریکی نیز که اطلاعات مربوط به قطعات و بردهای الکترونیکی را در برمی‌گیرند، توسط نسخه ۲۰۱۷ نرم‌افزار Altium Designer طراحی و تدوین شده‌اند.

از آنجا که لامپ‌های مورد استفاده در فتوراکتور که از جمله تجهیزات کلیدی به کار رفته در طراحی منبع تابشی آن می‌باشد، برخلاف سایر اجزای اصلی فتوراکتور، خریداری و طراحی نشده بودند. تیم تحقیقاتی حاضر، از طریق آنالیز و کالیبراسیون شدت نور و پارامترهای تابشی لامپ‌های به کار گرفته شده توسط دستگاه نورسنج مدل UPRtek PG100 N، شناسنامه‌ای از مشخصات فنی آنها تهیه نمود. نتایج حاکی از آنند که لامپ‌های مذکور قابلیت تأمین طیف‌های تابشی فرابنفش UV-A (شکل ۴) و مرئی (شکل ۵) مورد نظر را با درجه اطمینان‌پذیری بالایی دارا می‌باشند.



شکل ۴. مشخصات فنی و تابشی لامپ فرابنفش (UV-A).



شکل ۵. مشخصات فنی و تابشی لامپ مرئی شبیه ساز نور خورشید (زنون).

۲-۲-۲- ستنز و مشخصه یابی مواد فتوکاتالیستی

۲-۲-۲-۱- مواد شیمیایی

علاوه بر فراهم سازی پودر تجاری تیتانیوم دی اکسید (P25) به عنوان فتوکاتالیست فعال تحت تابش فرابنفش، تترابوتیل ارتوتیتانات ((Ti(OC(CH₃)₃)₄ -TBOT, 97%) به عنوان پیش ماده سنتز TiO₂، اوره به عنوان پیش ماده سنتز کربن نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄، اتانول (C₂H₅OH-99%)، هیدروکلریدریک اسید (HCl-37%) و استیک اسید (CH₃COOH-99%) همگی به منظور سنتز نانو کامپوزیت خریداری شدند. پودر متیلن بلو نیز به عنوان آلاینده رنگزای آلی به کار برده شد. شایان ذکر است که تمام مواد شیمیایی از برند مرک تأمین شده و بدون هیچ گونه تغییری در مشخصات اولیه مربوطه، مورد استفاده قرار گرفتند.

در این مقاله، به منظور استانداردسازی واکنش فتوکاتالیستی تحت شرایط عملیاتی معین که توسط فتوراکتور ساخته شده قابل تأمین می باشد، دو نماینده منتخب از فتوکاتالیست های فعال نوری تحت تابش های فرابنفش و مرئی مورد استفاده قرار گرفته اند. به عنوان شناخته شده ترین نماینده فتوکاتالیستی در طیف نوری فرابنفش، تیتانیوم دی-اکسید (TiO₂) تجاری از برند دگوسا (P25) با مشخصاتی مطابق جدول ۲ برگزیده شده و عملکرد آن مطابق استاندارد بین المللی ایزو ۱۰۶۷۸ و تحت تابش فرابنفش لامپ فلورسنت UVA-BLB/LB مورد بررسی قرار گرفته است. نماینده فتوکاتالیستی فعال در نور مرئی در این پروژه، فتوکاتالیست نانو کامپوزیتی TiO₂/g-C₃N₄ سنتز شده می باشد که در راستای بررسی راندمان عملکرد حذف فتوکاتالیستی ماده رنگزا تحت تابش لامپ زنون ۱۵۰ وات به عنوان منبع تابشی شبیه ساز نور مرئی خورشید مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۲. مشخصات تیتانیوم دی اکسید تجاری مورد استفاده (بر اساس دیتاشیت محصول تجاری).

| ردیف | مشخصات | مقادیر |
|------|---|---------------------------|
| ۱ | شرکت تولید کننده | دگوسا (P25) - آلمان |
| ۲ | فاز ترکیب | ۸۰٪ آاناتاز - ۲۰٪ روتایل |
| ۳ | درصد خلوص | ≥99.5 |
| ۴ | سطح ویژه | ۵۰ متر مربع بر گرم |
| ۵ | اندازه ذرات | ۲۱ نانومتر |
| ۷ | pH نانو ذرات اکسید تیتانیوم (در محلول ۰.۴٪) | ۳.۵ - ۴.۵ |
| ۸ | چگالی حقیقی (چگالی ذره ای) | ۳.۹ گرم بر سانتی متر مکعب |
| ۹ | چگالی بالک (چگالی توده ای) | ۱۳۰ گرم بر لیتر |
| ۱۰ | رنگ ذرات اکسید تیتانیوم | پودر سفید رنگ |
| ۱۱ | افت وزن بر اثر آتش گرفتن | ۸.۲۴٪ |
| ۱۲ | افت وزن بر اثر خشک شدن | ۴.۱۷٪ |

۲-۲-۲-۲- روش سنتز مواد فتوکاتالیستی

به طور کلی، روش سنتز پودر g-C₃N₄ مبتنی بر تجزیه حرارتی اوره و سپس خشک نمودن آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای C ۸۰ می باشد. بدین صورت که ۱۰ گرم اوره در بوتله سرپوشیده به مدت ۳ ساعت تحت دمای C ۵۵۰

در کوره حرارت داده شد. سپس، محصول زرد رنگ ایجاد شده در اثر خشک شدن در شرایطی که پیش تر مطرح شد، به پودر تبدیل می‌گردد تا آماده اختلاط با پیش ماده‌های TiO_2 گردد. نانو کامپوزیت‌های $TiO_2/g-C_3N_4$ اصلاح شده در این پروژه با به کارگیری تکنیک هیدروترمال سنتز شدند. نسبت مولی در نظر گرفته شده برای $TiO_2/C_2H_5OH/HCl/CH_3COOH$ به ترتیب معادل ۱: ۵۰: ۲.۲۵: ۳.۷۵ می‌باشد. به یک نمونه ۳۰ میلی لیتری از اتانول، مقدار ۰.۷۴ میلی لیتر هیدروکلریک اسید و ۲.۳ میلی لیتر استیک اسید همراه با هم زدن مداوم، افزوده شد. پس از گذشت ۱۰ دقیقه از هم زدن، ۳.۵ میلی لیتر از محلول تترابوتیل ارتوتیتانات به محلول فوق اضافه گشت. نحوه افزودن تترابوتیل ارتوتیتانات به آرامی و در عین حال، همراه با هم زدن شدید محلول حاصل انجام پذیرفت. سپس، محلول به دست آمده به مدت ۲ ساعت تحت اختلاط شدید قرار گرفت (فایسال^۱ و همکاران). در ادامه، پودر آماده شده کربن نیتريد گرافیتی به تدریج به محلول فوق اضافه شد تا نانو کامپوزیت‌هایی با درصدهای وزنی ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ از $TiO_2/g-C_3N_4$ حاصل شود. اختلاط مخلوط نهایی به مدت ۱ ساعت دیگر ادامه یافت. سپس، مخلوط واکنش به اتوکلاو تفلونی منتقل شده و به مدت ۱۸ ساعت در دمای $180^\circ C$ حرارت داده شد. به منظور خشک نمودن و تبخیر اتانول موجود در ساختار آن، سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای $65^\circ C$ درجه سانتی گراد در آون قرار داده شد. در نهایت، نانو هیبریدهای سنتز شده، پس از قرار گرفتن تحت دمای $450^\circ C$ به مدت ۴ ساعت با نرخ‌های حرارت‌دهی و خنک‌سازی $1^\circ C$ در دقیقه، کلسینه شدند و نانو کامپوزیت‌های $TiO_2/g-C_3N_4$ با درصدهای TiO_2 گوناگون به دست آمد (اسمعیل^۲ و همکاران). نتایج حاصل از بررسی‌های اولیه جهت انتخاب نانو کامپوزیت بهینه حاکی از آن بودند که نانو کامپوزیت متخلخل مزوپور $TiO_2/g-C_3N_4$ با محتوای ۱۰ درصدی از TiO_2 ، می‌تواند بهترین راندمان حذف فتوکاتالیستی متیلن بلو تحت تابش نور مرئی را فراهم سازد.

۲-۲-۳- روش‌های آنالیز مشخصات مواد فتوکاتالیستی

الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) مواد فتوکاتالیستی توسط پراش سنج اشعه ایکس Bruker AXS D4 Endeavour به دست آمد. طیف سنج Perkin Elmer جهت دستیابی به طیف‌های حاصل از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) در بازه طول موج ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} مورد استفاده قرار گرفت. بررسی مشخصات ساختاری و مورفولوژی مواد فتوکاتالیستی با به کارگیری آنالیزهای تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی ثانویه روبشی (FESEM) توسط ابزار نشر میدانی JEOL 6300F, 5 kv و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در 200 kv توسط ابزار JEOL JEM-2100F-UHR، صورت گرفت.

۲-۳- استانداردسازی پارامترهای عملیاتی فتوراکتور: بررسی تأثیرپذیری عملکرد فتوکاتالیستی

ارزیابی راندمان عملکردی دو نماینده منتخب فتوکاتالیستی (پودر TiO_2 تجاری به عنوان فتوکاتالیست فعال در ناحیه نور فرابنفش و نانو کامپوزیت $TiO_2/g-C_3N_4$ به عنوان فتوکاتالیست فعال در ناحیه نور مرئی) تحت شرایط

1. Faisal

2. Ismail

عملیاتی معین صورت پذیرفت و تأثیر پارامترهای گوناگون از جمله نوع اختلاط مخلوط (همزن مغناطیسی و هوادهی) و شدت آن (توسط همزن (۲۶۰ الی ۷۴۰ دور بر دقیقه و هوادهی (۰.۵ تا ۱.۵ لیتر بر دقیقه))، نوع منبع تابش (فرابنفش (فلورسنت UVA) و مرئی (لامپ زنون) و شدت آن (تعداد لامپ‌های به کار رفته)، حجم سل فتوراکتور و روشن و خاموش نمودن فن بر راندمان حذف آلاینده رنگزای آلی مورد بررسی قرار گرفت. روش انجام آزمایش بدین صورت می‌باشد که به دنبال افزودن مقدار مشخصی (میزان متغیر ۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی لیتر) از محلول متیلن بلو با غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان آلاینده رنگزا در سل فتوراکتور (از جنس سلیکابور شفاف) و سپس افزودن مقدار ۱.۵ گرم بر لیتر از فتوکاتالیست به سل واکنش با ظرفیت حجمی متناسب با محلول واکنش، یکی از دو سیستم اختلاط تعبیه شده در فتوراکتور (مکانیکی یا هوادهی) راه اندازی شده و به مدت ۳۰ دقیقه، جهت به تعادل رسیدن جذب ماده رنگزا بر روی سطح فتوکاتالیست، مخلوط واکنش در شرایط تاریکی (عدم تابش نور) قرار داده می‌شود. در ادامه، منبع تابش متناسب با نوع فتوکاتالیست منتخب به همراه سیستم کنترل کننده دمای محیط داخلی فتوراکتور (در دامنه °C ۲۸ تا ۳۲) تنظیم و راه اندازی شدند. به منظور حذف حداکثری آلاینده رنگزا، سیستم تابشی به مدت ۳ ساعت روشن بوده و در فواصل زمانی معین (هر ۳۰ دقیقه یک بار)، میزان ۵ میلی لیتر از مخلوط تحت تابش از سل خارج گردید. در نهایت، پس از جداسازی فتوکاتالیست موجود در مخلوط توسط سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ rpm و بازگرداندن آن به محیط واکنش، میزان جذب محلول به دست آمده در طول موج ۶۶۴ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری و ثبت گردید. لازم به ذکر است که انتخاب طول موج مذکور از حداکثر بودن میزان جذب نور مرئی توسط متیلن بلو در این طول موج نشأت می‌گیرد. راندمان حذف متیلن بلو (R%) از معادله ۱-۲ محاسبه می‌گردد که در آن، C₁ غلظت اولیه متیلن بلو و C₂ غلظت ثانویه آن پس از گذشت بازه زمانی معینی می‌باشد:

$$R\% = ((C_1 - C_2) / C_2) \times 100 \quad (1)$$

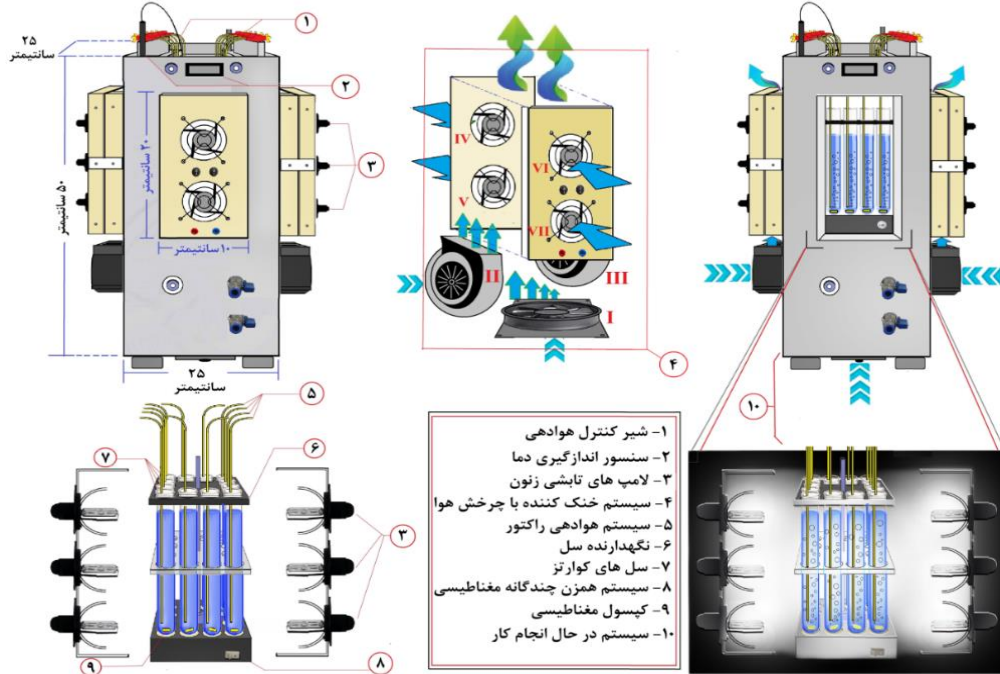
شایان ذکر می‌باشد که در طول انجام آزمایش‌های مرتبط با بررسی عملکرد مواد فتوکاتالیستی، تجهیزات جانبی آزمایشگاهی کالبره شامل دستگاه سانتریفیوژ Universal به منظور جداسازی فتوکاتالیست از مخلوط واکنش و همچنین دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتو Unico مدل ۴۲۰۰ جهت اندازه گیری جذب نور در طول موج ۶۶۴ نانومتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۳- بحث و نتیجه گیری

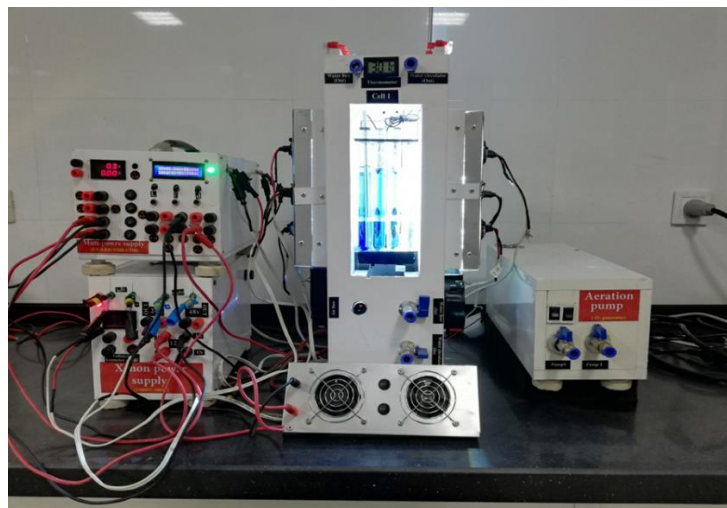
۳-۱- بررسی جزئیات طراحی و ساخت فتوراکتور

پس از اتمام طراحی مکانیکی و الکتریکی تجهیزات فتوراکتور، تهیه و ساخت قطعات مربوطه همراه با برشکاری لیزری، تراشکاری توسط دستگاه فرز از نوع سی‌ان‌سی سه محور و جوشکاری صورت پذیرفت. در نهایت، قطعات آماده شده بر اساس نقشه‌های طراحی مکانیکی و الکتریکی اسمبل شده و بدنه اصلی راکتور، رفلکتورها و منبع تغذیه (شکل ۶) را تشکیل دادند. در شکل ۶، علاوه بر بدنه اصلی فتوراکتور، دیگر اجزای این ستاپ از جمله افزایشنده ولتاژ و پمپ هوادهی نیز مشاهده می‌شود که در ادامه این بخش به معرفی هر یک از آنها پرداخته می‌شود. در حالت کلی، ستاپ حاضر به گونه‌ای طراحی شده است که علاوه بر تسهیل جایگزین نمودن و تغییر لامپ‌های

تعبیه شده، امکان استفاده از انواع منابع تابشی طیف مرئی از جمله لامپ‌های زنون، بخارات سدیم، FBL، LED، COB، SMD و غیره را فراهم می‌نماید. ستاپ حاضر، استفاده از منابع تابش فرابنفش نظیر لامپ‌های فلورسنت کم فشار بخارات جیوه و LED را نیز ممکن می‌سازد.



(الف)

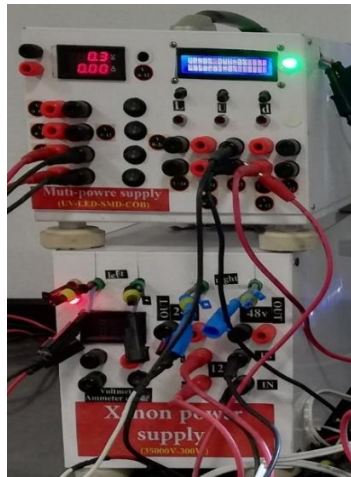


(ب)

شکل ۶. تصاویر الف) شماتیک و ب) واقعی از فتوراکتور طراحی شده.

در این پروژه، منبع تابش که وظیفه اصلی تأمین انرژی تابشی فتوراکتور را برعهده دارد، به صورتی کاملاً نوین طراحی شده و از دو بخش عمده، شامل منبع تغذیه دو جزئی و لامپ‌ها، تشکیل شده است. همان گونه که از نام آن برمی آید، منبع تغذیه دو جزئی متشکل از دو بخش بوده که بخش اول وظیفه تبدیل برق متناوب به برق مستقیم با

ولتاژ بین ۱۲ الی ۳۶ ولت را داراست و بخش دوم یعنی تقویت کننده ولتاژ، موظف به افزایش ولتاژ ورودی از منبع تغذیه تا ۳۵ کیلوولت می باشد تا ولتاژ مورد نیاز به منظور تحریک و تابش دهی لامپ زنون (لامپ شبیه ساز نور خورشید) را تأمین نماید. تصویر منبع تغذیه دو جزئی مذکور را می توان در شکل ۷ مشاهده نمود.



شکل ۷. تصویر منبع تغذیه دو جزئی.

سیستم گردش هوای طراحی شده که شامل ۶ عدد جت فن مستقر در اطراف بدنه اصلی می باشد (شکل ۶)، با به گردش درآوردن هوای داخل فتوراکتور، از افزایش بیش از حد دمای محیط داخلی بر اثر حرارت تابشی لامپ ها جلوگیری نموده و منجر به کنترل و تنظیم دمای محیط واکنش متناسب با دمای محیطی اطراف می گردد. بدین صورت که سیستم گردش هوا مجهز به یک سیستم تنظیم کننده دمای دیجیتال با قابلیت تنظیم میزان حداقل و حداکثر دمای موردنظر نیز می باشد. با توجه به اینکه در بازه زمانی اجرای این طرح، میانگین دمای محیط ۲۸ درجه سانتی گراد بود، حد پایین و بالای دمای سیستم کنترل کننده به ترتیب معادل 28°C و 32°C تعریف گردید. در چنین شرایطی، همزمان با افزایش دمای محیط داخلی تا 32°C ، سیستم کنترل کننده تمامی جت فن ها را با تمام توان فعال نموده و در صورت به تعال رسیدن دما در ۲۸ درجه سانتی گراد، آنها را غیرفعال می کرد. در طول انجام آزمایش های مربوطه، دقت دماسنج به کار رفته در سیستم کنترل کننده، چندین مرتبه توسط یک دماسنج کالیبره مجزا (خارجی) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی، میزان تنوسانات کمتر از 0.2°C را نشان دادند که در این مورد، میزان انحرافی قابل قبول به شمار می رود. در شکل ۸، می توان تصاویری از سیستم گردش هوا و کنترل کننده دما را مشاهده نمود.



شکل ۸. تصویر سیستم گردش هوا و کنترل کننده دما.

سیستم اختلاط تعبیه شده در ستاپ، که می‌تواند نقشی اساسی را در بهبود انتقال جرم صورت گرفته طی فرآیند فتوکاتالیستی ایفا نماید، متشکل از دو نوع مکانیکی (توسط همزن مغناطیسی) و هوادهی (توسط پمپ دمنده) می‌باشد. لازم به ذکر است که سیستم اختلاط از نوع هوادهی علاوه بر دارا بودن سهمی مؤثر در انتقال جرم، تأمین کننده سهمی از اکسیژن هوا نیز که می‌تواند در ایجاد گونه‌های مؤثر در حذف فتوکاتالیستی آلاینده‌ها (در این مطالعه: آلاینده متیلن بلو) نیز اثرگذار باشد، خواهد بود.

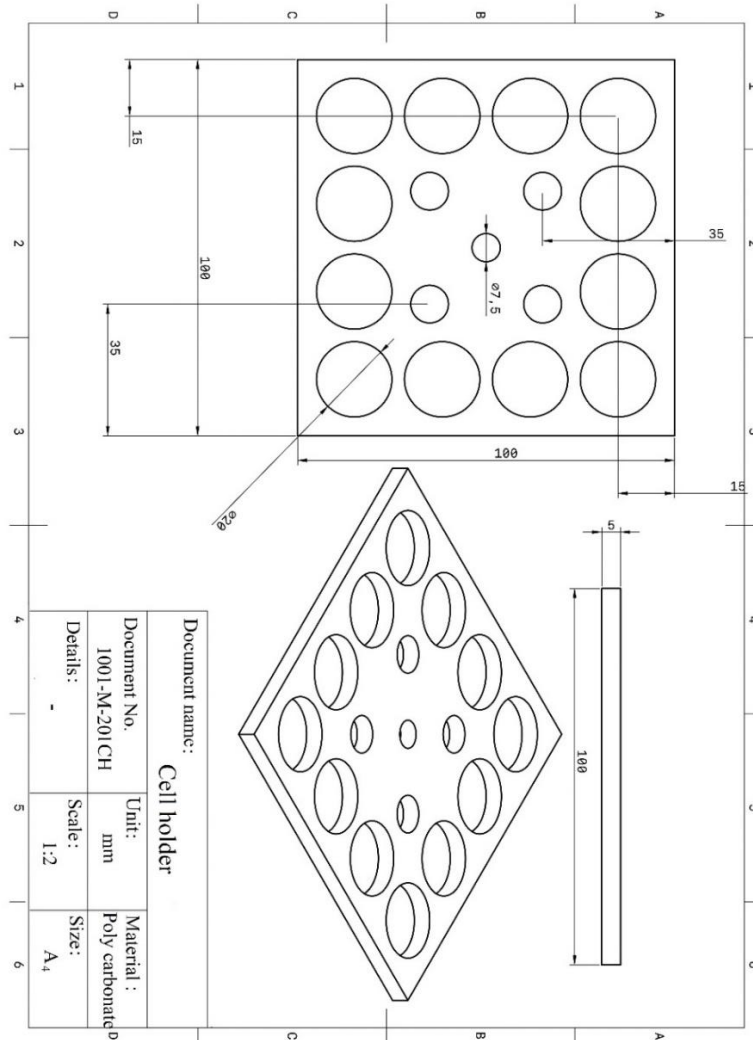
ستاپ یادشده از ۹۸ قطعه تشکیل شده است که جنس اکثر آنها از فلز آلومینیوم می‌باشد. از دلایل انتخاب فلز آلومینیوم در ساخت قطعات می‌توان به مقاومت قابل توجه آن در برابر رطوبت اشاره نمود. به علاوه، فلز مذکور می‌تواند در بخش‌هایی که افزایش دمایی را تجربه می‌کنند، به عنوان یک هیت سینک عمل نموده و به سهولت، دمای افزایش یافته جزء موردنظر را به محیط اطراف راکتور منتقل نماید.

اجزای اصلی فتوراکتور و نقشه‌های مکانیکی مرتبط با آنها را می‌توان به ۵ زیرشاخه کلی تقسیم نمود، شامل:

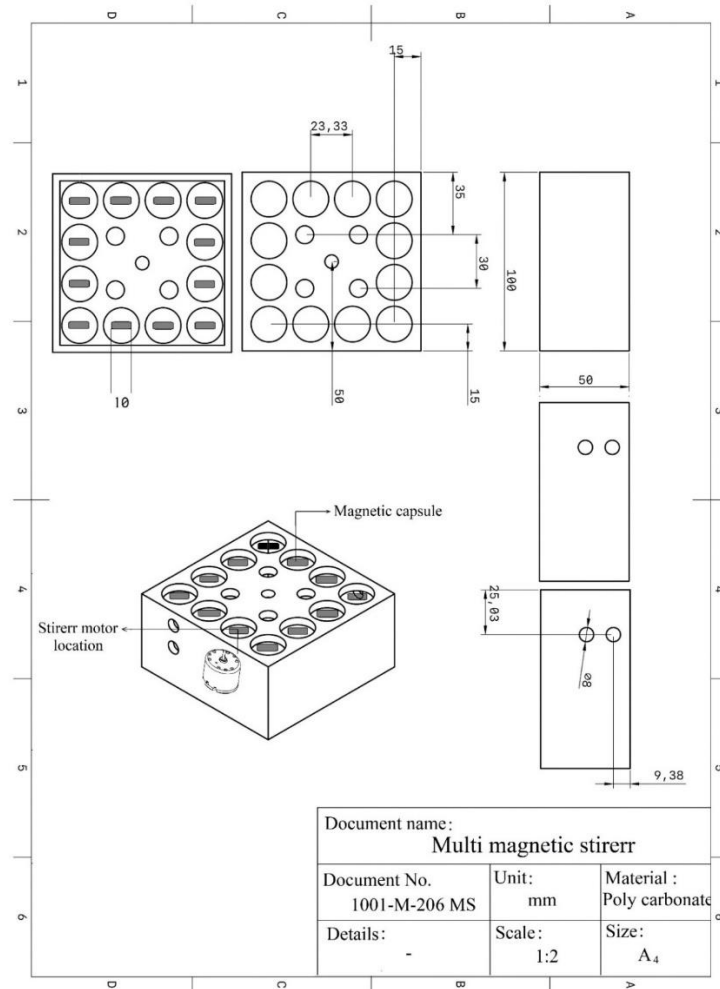
چهارچوب و بدنه فتوراکتور، نگهدارنده سیستم گردش هوا و منبع تابشی، سل‌های واکنش، سیستم اختلاط مغناطیسی، رفلکتورها

از دیگر قابلیت‌های حائز اهمیت فتوراکتور ساخته شده، می‌توان به امکان به کارگیری همزمان چندین سل (حداکثر ۱۲ عدد) تحت شرایط عملیاتی یکسان اشاره نمود که در عین حال می‌تواند به بررسی همزمان اثرات ناشی از پارامترهای عملیاتی و واکنشی گوناگون، کاهش بازه زمانی انجام آزمایش‌ها و بهبود تکرارپذیری نتایج حاصل از آنها کمک نماید. این قابلیت توسط یک سیستم نگهدارنده نوین که مجهز به سیستم اختلاط مغناطیسی (دارای ۱۲ موتور مستقل) می‌باشد، ایجاد شده که هم‌تای آن در داخل و خارج از کشور یافت نمی‌شود. نقشه‌های مکانیکی

در قالب ۴۰ نقشه ترسیم شد که به عنوان نمونه نقشه مکانیکی نگهدارنده سل ۱۲ تایی و سیستم همزن مغناطیسی مجهز به ۱۲ موتور در اشکال ۹ و ۱۰ نشان داده می شوند.



شکل ۹. نقشه مکانیکی نگهدارنده سل ۱۲ تایی داخلی راکتور.



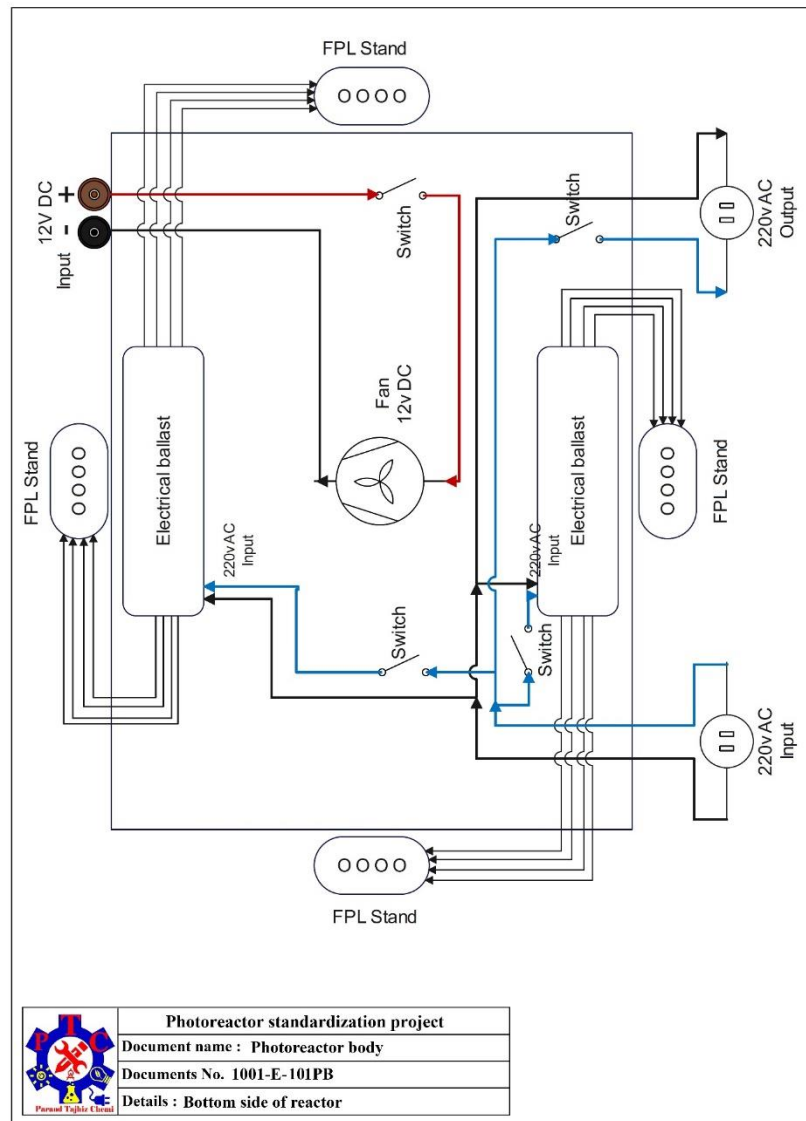
شکل ۱۰. نقشه مکانیکی سیستم همزن مغناطیسی مجهز به ۱۲ موتور.

طراحی اولیه بردهای الکترونیکی مورد نیاز در این پروژه که وظیفه کنترل پارامترهای عملیاتی نظیر شدت تابش نور، شدت اختلاط مکانیکی و دما را بر عهده دارند، توسط نرم‌افزار Altium Designer صورت گرفت و پی سی بی آنها تهیه شد. سپس، قطعات تأمین شده بر روی پی سی بی هر برد اسمبل شد. به صورت کلی، نقشه‌های الکتریکی اجزای فتوراکتور دو تقسیم‌بندی زیر را شامل می‌شود:

- جانمایی کلی قطعات الکترونیکی
- جزییات بردهای الکترونیکی اصلی

نقشه‌های الکتریکی مرتبط با جانمایی کلی، اطلاعاتی در خصوص محل استقرار سیستم کنترل کننده و سیم کشی ارتباط دهنده این سیستم با سایر اجزای سازنده ستاپ را شامل می‌شوند. نقشه‌های مذکور، ضمن کمک به درک بهتر نقش هر یک از اجزای سازنده ستاپ، می‌توانند عیب‌یابی، اصلاح یا ارتقای ستاپ توسط جانمایی اجزای جایگزین را نیز تسهیل نمایند. جانمایی‌های یادشده در قالب سه نقشه الکتریکی طراحی و تهیه شد که شامل جانمایی اجزای الکترونیکی و کنترل کننده بر روی بدنه اصلی و چهارچوب فتوراکتور، جانمایی اتصالات منبع تغذیه اصلی با دیگر اجزای ستاپ و در نهایت جانمایی اتصالات منبع تابشی می‌باشد.

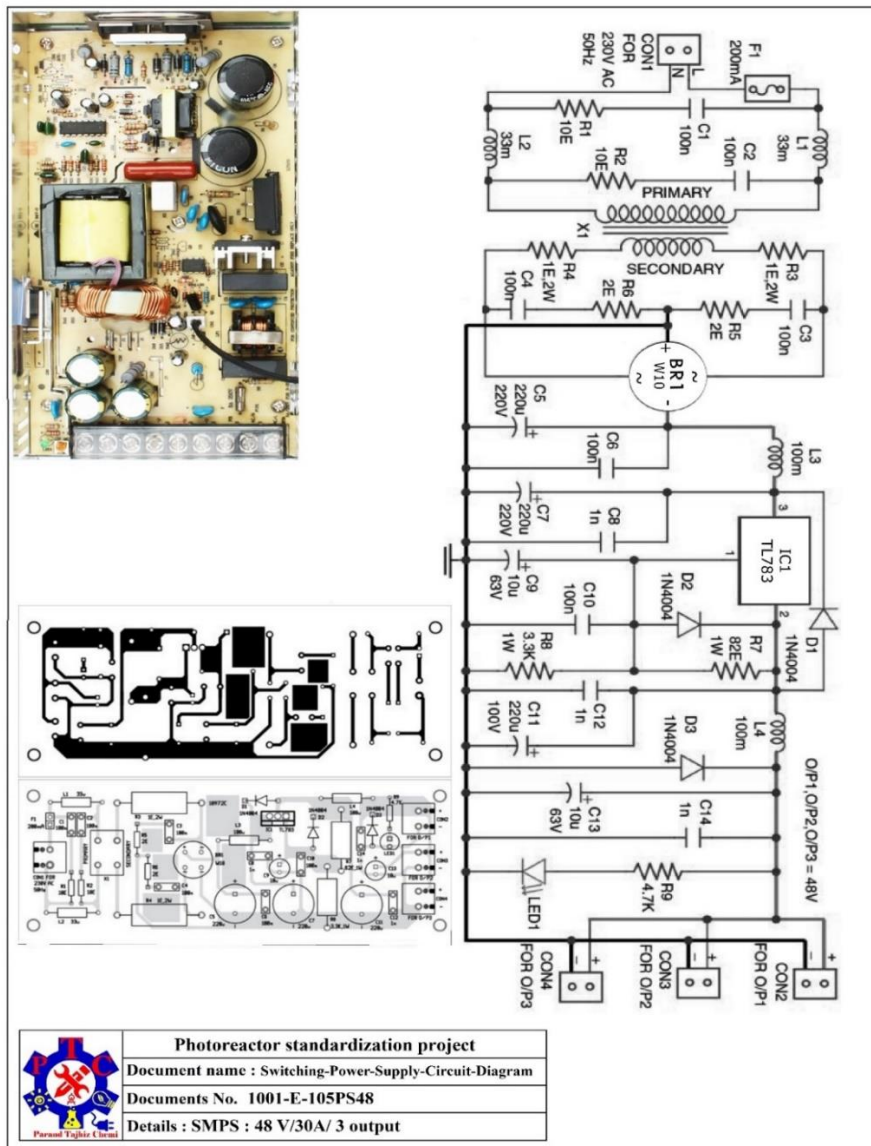
نقشه‌های تخصصی بردهای الکترونیکی اصلی، در قالب ۵ نقشه الکتریکی ارائه شده‌اند که علاوه بر نمایش قطعات الکترونیکی، ارتباط و جانمایی این قطعات را بر روی پی سی بی اصلی برد نیز شامل می‌شوند. مزیت اصلی دسترسی به نقشه‌های مذکور، تسهیل مونتاژ و عیب‌یابی بردهای اصلی این ستاپ با سرعت و دقتی بالا می‌باشد. بردهای به کار رفته عبارتند از: دو عدد برد منابع تغذیه، برد افزایش ولتاژ دی سی، برد کنترل‌کننده توان تابش لامپ و برد کنترل-کننده دور همزن مغناطیسی. نقشه موجود در شکل ۱۱ به‌عنوان نمونه جزئیاتی در خصوص جانمایی و نحوه ارتباط الکتریکی اجزای سازنده سیستم الکترونیکی را به تصویر کشیده است.



شکل ۱۱. نقشه الکتریکی جانمایی و اتصالات تجهیزات الکترونیکی در بدنه و چهارچوب اصلی فتوراکتور.

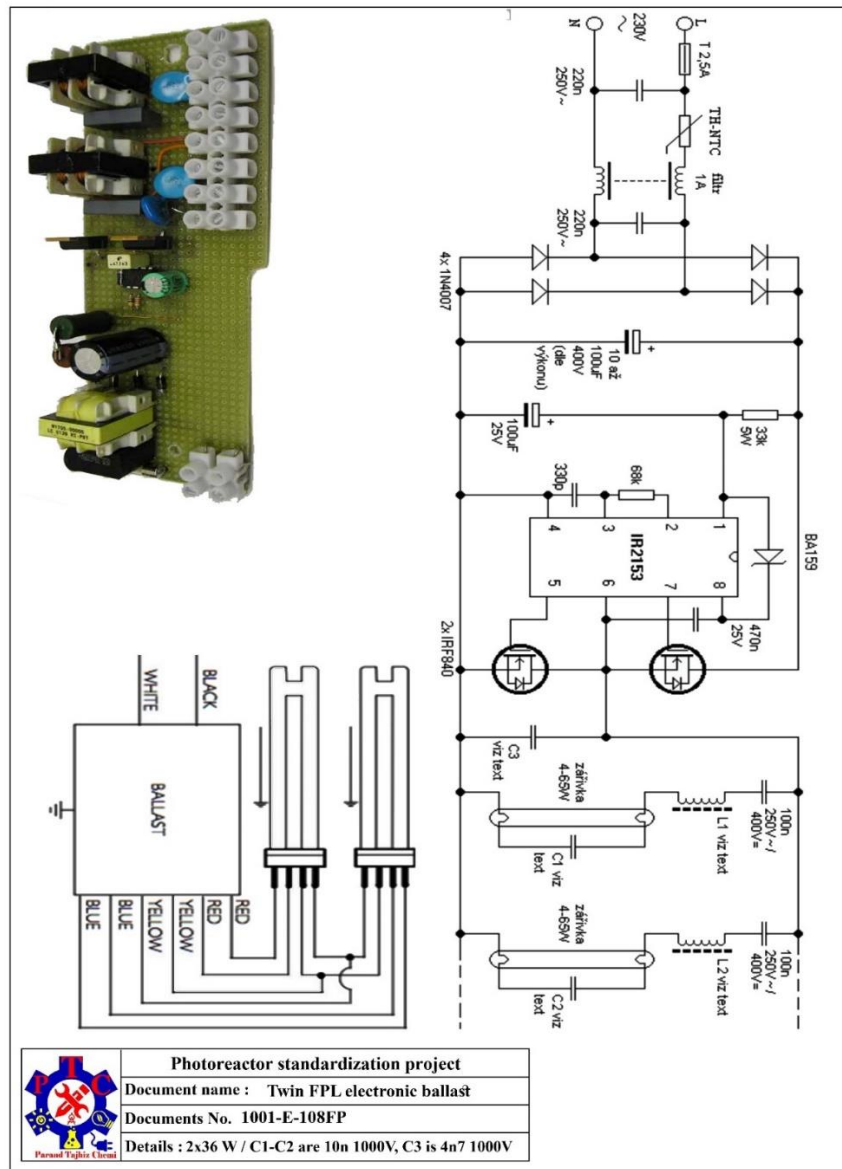
بردهای اصلی این ستاپ از اجزای گوناگونی ساخته شده‌اند که وظایفی از جمله تأمین ولتاژ برای بخش‌های مختلف ستاپ، کنترل شدت تابش نور و کنترل دور موتور را بر عهده دارند. جزئیات به نمایش گذاشته شده در

شکل ۱۲ به عنوان نمونه، مرتبط با بردهای تأمین کننده ولتاژهای DC ۴۸ ولت می باشد که در منابع تغذیه سوئیچینگ به کار می روند.



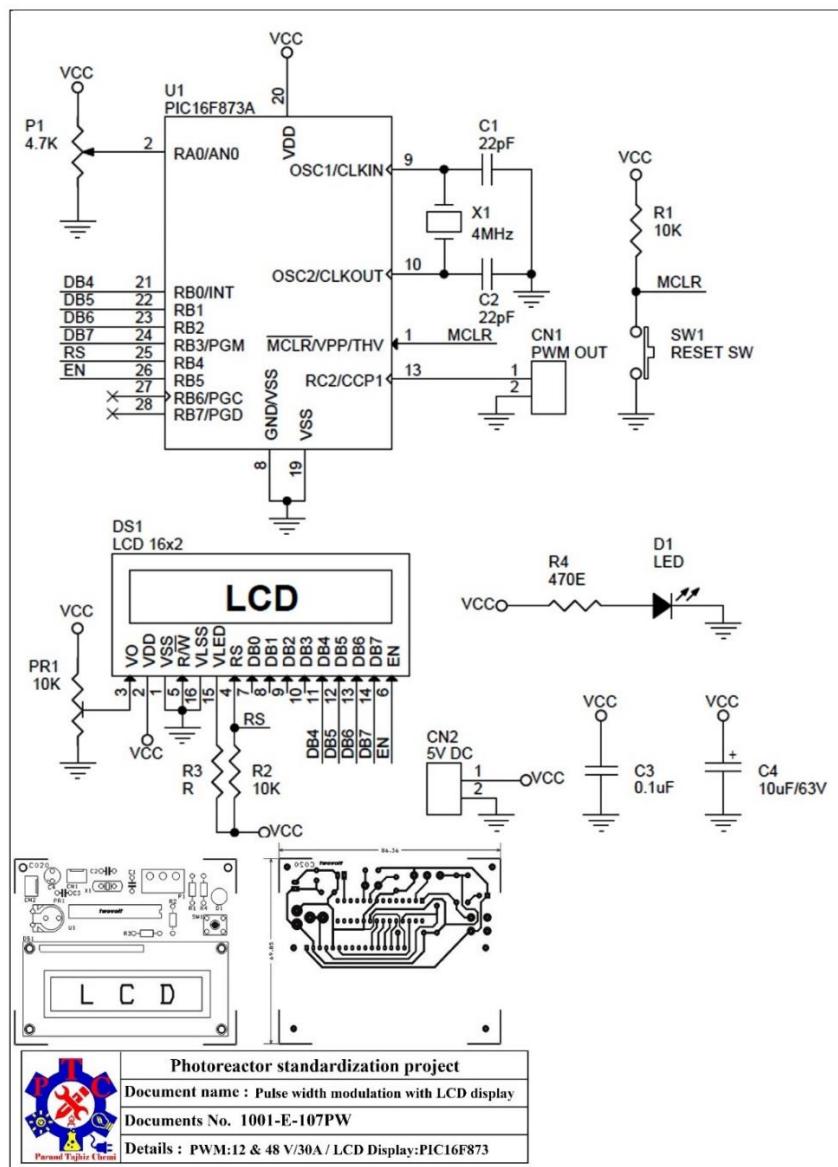
شکل ۱۲. نقشه الکتریکی منبع تغذیه سوئیچینگ ۴۸ ولت - ۳۰ آمپر.

ترانس یا بالاست لامپ در واقع یک برد کنترل کننده ولتاژ است که برق ۲۲۰ ولت AC شهری را به ولتاژ مورد نیاز لامپ مورد نظر تبدیل می نماید. نوع بالاست‌های به کار رفته در این ستاپ از نوع ۳۶ ولت با توان ۴۸ وات مناسب لامپ FPL و بالاست ۲۳۰۰۰ ولت مناسب لامپ زنون (شیشه ساز نور خورشید) می باشند که نقشه‌های الکتریکی مرتبط با بردهای الکترونیکی به کار رفته در آنها تهیه شده است که در شکل ۱۳ یک نمونه در اختیار قرار داده شده است.



شکل ۱۳. نقشه الکتریکی بالاست ۳۶ ولت لامپ FPL.

در مدار فتوراکتور به کار رفته در طرح حاضر، تکنیک PWM با هدف ایجاد نوعی از سیگنال دیجیتال به منظور کنترل شدت نور لامپ و سرعت موتور همزن مغناطیسی به کار برده شده است. مدولاسیون پهنای باند (PWM)، روشی بسیار مؤثر به منظور دستیابی به ولتاژ خروجی قابل تنظیم از ولتاژ ورودی ثابت یا متغیر می‌باشد. به صورت کلی، تکنولوژی مدولاسیون پهنای پالس که جهت تولید ولتاژ خروجی ثابت از ۱۱۰ ولت تا ۲۳۰ ولت AC، صرف نظر از بار، مورد استفاده قرار می‌گیرد، تنها منجر به تغییر عرض سیگنال شده در صورتی که فرکانس مربوطه همچنان ثابت باقی خواهد ماند. برد الکترونیک مدولاسیون مذکور را می‌توان در شکل ۱۴ رؤیت نمود.



شکل ۱۴. نقشه الکتریکی مدولاسیون پهنای باند (PWM) ۴۸ ولت - ۳۰ آمپر.

۲-۳- بررسی مشخصات مواد فتوکاتالیستی

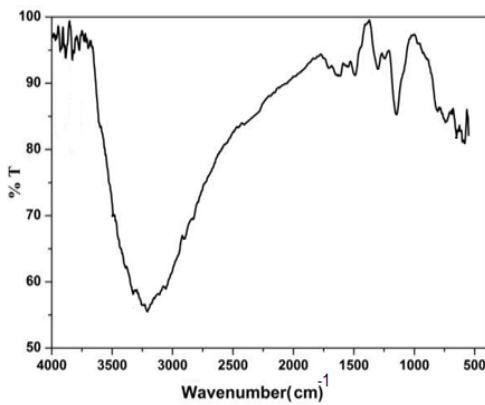
۱-۲-۳- تیتانیوم دی اکسید (TiO_2)

همان‌طور که از شکل ۱۵ (الف) پیداست، آنالیز XRD ساختار کریستالی TiO_2 تجاری به کار رفته را با پیک‌هایی متمایز در مقادیر ۲θ معادل ۲۵، ۲۷.۵، ۳۵ تا ۳۸ و ۴۱.۵ تا ۴۴، ۴۸، ۵۴ تا ۵۶ و ۶۲ تا ۶۴ و ۶۶ و هم‌چنین ۶۹ تا ۷۰، ۷۱ و ۷۴ تا ۷۶ آشکار نموده است. مقایسه‌ای بین الگوی XRD حاصل با الگوی ارائه شده در کارت‌های TiO_2 , Anatase، ۰۱-۰۷۳-۱۷۶۴ و TiO_2 , Rutile، ۰۱-۰۸۹-۴۹۲۰، در پایگاه ICDD (مرکز بین‌المللی داده-

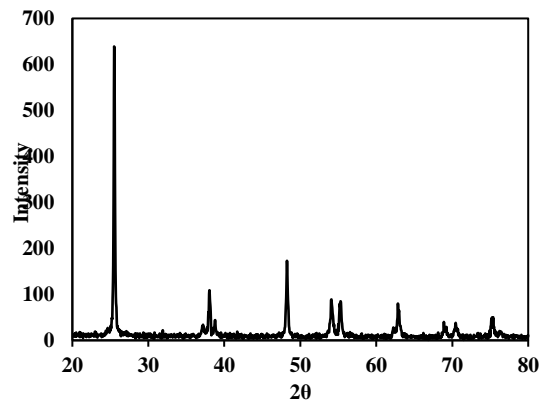
های پراش) صورت گرفت. نتایج حاصل از مقایسه تحلیلی صورت گرفته، مطابقت کامل بین دو الگو را نشان داده که تاییدی بر ترکیبی بودن فاز ساختاری آناتاز و روتایل در فتوکاتالیست به کاررفته می‌باشد.

با بررسی طیف حاصل از آنالیز FTIR در شکل ۱۵ (ب)، مشخص گردید که نوار جذبی نمایان شده در بازه طول موج ۳۱۰۰ تا 3300 cm^{-1} ، متناظر با ارتعاشات کششی پیوند O-H می‌باشد، در حالی که نوار موجود در نزدیکی 1615 cm^{-1} ، از ارتعاشات خمشی O-H مولکول‌های آب جذب شده در سطح فتوکاتالیست، نشأت گرفته است. نوار جذبی موجود در طول موج 660 cm^{-1} نیز به وضعیت‌های کششی Ti-O و Ti-O-Ti نسبت داده می‌شود [۳۲].

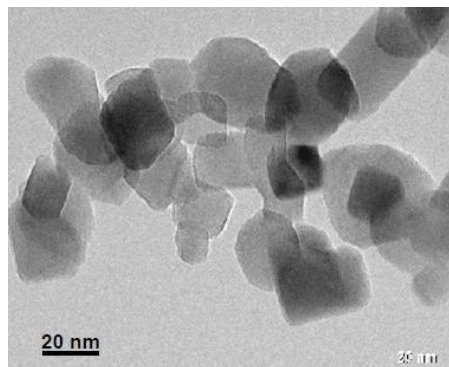
با توجه به شکل ۱۵ (ج)، می‌توان دامنه تقریبی ۱۵ تا ۲۰ nm را برای اندازه ذرات موجود در ساختار مزوحفره (مزوپور) TiO_2 در نظر گرفت.



(ب)



(الف)



(ج)

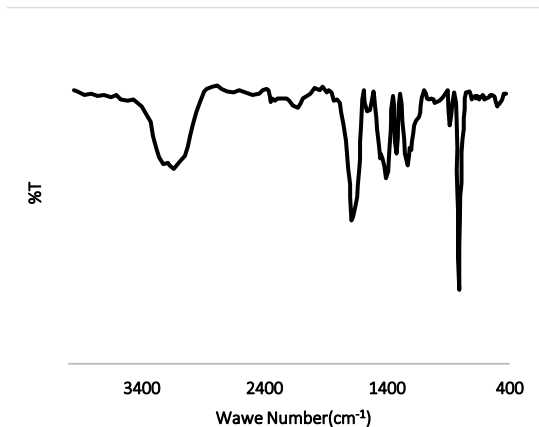
شکل ۱۵. نتایج آنالیزهای الف) XRD، ب) FTIR و ج) TEM نانوذرات TiO_2 .

۳-۲-۲- کربن نیتريد گرافیتی (g-C₃N₄)

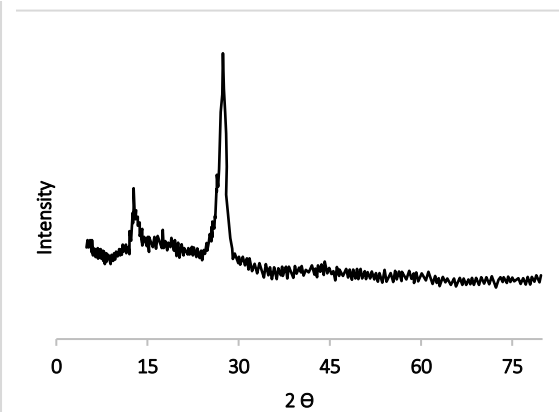
ساختار کریستالی کربن نیتريد گرافیتی تهیه شده، توسط آنالیز پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۶ الف)). پیک‌های متمایز نمایان شده در زوایای (۲θ) ۱۳.۵° و ۲۷.۵°، طیف XRD، به ترتیب مربوط به ساختار واحدهای tri-s-triazine و توده‌های بین-لایه‌ای آمین‌های آروماتیک می‌باشند (سان^۱، زو^۲ و همکاران).

به منظور شناسایی و اثبات ترکیب شیمیایی ماده سنتز شده نیز، طیف‌سنجی FTIR در بازه طول موج ۴۰۰ تا cm⁻¹ ۴۰۰۰^۱ انجام پذیرفت. نوارهای جذبی پهن در ناحیه ۳۱۰۰ تا ۳۳۰۰ cm⁻¹ با ارتعاشات کششی پیوند O-H مرتبط بوده و حاکی از حضور مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح کربن نیتريد گرافیتی می‌باشد^{۳۵}. پیک مربوط به ارتعاشات کششی N-H نیز که در قسمت زیرین پیک پهن مذکور در بازه طول موج یکسان استقرار یافته، تأییدکننده حضور گروه‌های عاملی آمین آزاد (نوع اول و دوم) در ساختار ماده فتوکاتالیستی می‌باشند. هم‌چنین، نوارهای جذبی قابل رؤیت در ناحیه ۱۲۰۰ تا ۱۷۰۰ cm⁻¹ نمایان‌گر حضور ارتعاشات کششی C-N و C=N در حلقه‌های هتروسیکل آروماتیک می‌باشند. نوار جذبی مشاهده شده در طول موج تقریبی ۸۱۰ cm⁻¹ نیز مربوط به ارتعاش خمشی خارج صفحه‌ای واحدهای tri-s-triazine موجود در کربن نیتريد گرافیتی می‌باشد (شان^۳، شویویان^۴، لی^۵ و همکاران).

اشکال ۱۶ (ج و د) که دربردارنده تصاویر TEM و FESEM نمونه g-C₃N₄ سنتز شده می‌باشند، به وضوح نمایانگر الگویی منظم و توده‌ای در ساختار ورق مانند g-C₃N₄ همراه با حضور لایه‌هایی با ضخامت تقریبی ۵۰ nm می‌باشند.

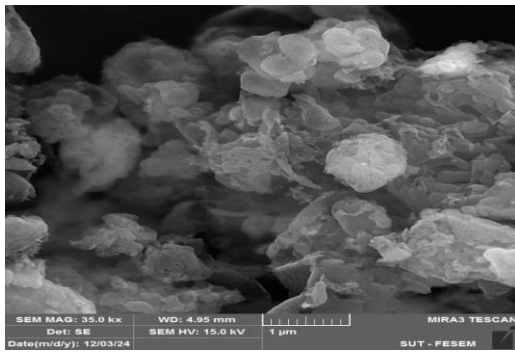


(ب)

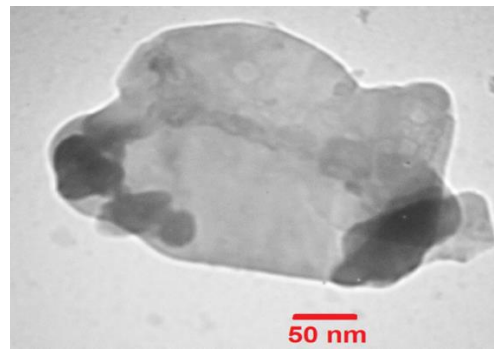


(الف)

1. Sun
2. Zhu
3. Shan
4. Yu ShuYa
5. Li



(د)



(ج)

شکل ۱۶. نتایج آنالیزهای الف (XRD، ب) FTIR، ج) TEM و د) FESEM کربن نیتريد گرافیتی.

۳-۳- بررسی شرایط عملیاتی مؤثر بر راندمان عملکرد فتوکاتالیستی

همان گونه که در فصل اول نیز مطرح گشت، یکی از رموز کلیدی دستیابی به موفقیت در زمینه استاندارد سازی فرآیندهای فتوکاتالیستی، کنترل شرایط عملیاتی مؤثر بر عملکرد فتوکاتالیست و در عین حال تضمین بازتولیدپذیری آنها خواهد بود. در همین راستا، طراحی هدفمند و توسعه استاندارد یک فتوراکتور نیز به منظور فراهم سازی امکان کنترل شرایط عملیاتی یاد شده متناسب با نوع و میزان اثرگذاری هر یک از آنها، نقشی کلیدی را ایفا می نماید. پس از بررسی پیشینه پژوهشی و استانداردهای هم سو با اهداف اصلی این طرح، پارامترهای عملیاتی شامل نوع و شدت اختلاط محلول واکنش، حجم محلول واکنش (ظرفیت حجمی سل به کار رفته)، شدت منبع تابش و دمای محیط واکنش به عنوان پارامترهای عملیاتی کلیدی که بیشترین سهم تأثیر را بر راندمان عملکرد فتوکاتالیست های فعال تحت تابش فرابنفش و مرئی دارند، انتخاب شده و از نقطه نظر اثرگذاری بر راندمان حذف فتوکاتالیستی متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفتند.

جدول ۳ علاوه بر ارائه جزئیات مرتبط با دامنه انتخابی متغیرهای عملیاتی، شرایط واکنشی و فرآیندی ثابت اعمال شده در طول تمامی آزمایش ها از جمله غلظت ماده فتوکاتالیستی، غلظت آلاینده و مدت زمان تابش را نیز به نمایش می گذارد. افزایش غلظت فتوکاتالیست تا حدی می تواند راندمان را افزایش دهد، اما پس از رسیدن به یک مقدار بهینه، افزایش بیشتر غلظت ممکن است منجر به تجمع نانوذرات، افزایش کدورت محلول واکنش و کاهش دسترسی به تابش نور گردد. به علاوه، غلظت اولیه آلاینده نیز تأثیر مستقیمی بر راندمان حذف خواهد داشت. غلظت های بسیار بالا می توانند به اشباع سطح فتوکاتالیست و در نهایت کاهش راندمان حذف منجر گردد. زمان تابش نور نیز به عنوان یکی دیگر از پارامترهای مؤثر باید به گونه ای تنظیم شده باشد که تمام مولکول های آلاینده رنگزا با فتوکاتالیست واکنش دهند. اهمیت تعیین زمان بهینه واکنش برای هر سیستم، مرتبط با تأثیر این پارامتر در جلوگیری از باز ترکیب الکترون-حفره ها و حصول اطمینان از تخریب حداکثری ساختار آلاینده می باشد. با توجه به تمامی موارد مذکور، انتخاب میزانی ثابت و معین در این زمینه بر اساس تجربیات پیشین و مطالعات بهینه سازی انجام شده توسط تیم تحقیقاتی حاضر صورت پذیرفته است.

| غلظت آلاینده (ppm) | مدت زمان تاریکی / تابش (min) | غلظت کاتالیست (g/L) | کنترل دما | | حجم سل واکنش (mL) | اختلاط | | منبع تابش | | آزمایش | |
|--------------------------|--|---------------------------|----------------|--------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------|-------------------------------|---------|----------------|----|
| | | | وضعیت | نوع | | شدت (rpm, L/min) | نوع | شدت (lux/cm ²) | نوع | | |
| 40 | 30/180 | 1.5 | روشن | هواده ی توسط فن | 400 | 260 | اختلاط مکانیکی | 4I | UVA | 1 | |
| | | | | | | 500 | | | | 2 | |
| | | | | | | 740 | | | | 3 | |
| | | | | | 400 | 0.5 | هوادهی | 4 | | | |
| | | | | | | 1.5 | | 5 | | | |
| | | | | | | 500 | اختلاط مکانیکی | 3I | | 6 | |
| | | | | | 2I | | | 7 | | | |
| | | | | | 1I | | | 8 | | | |
| | | | | | 100 | 4I | هوادهی | 9 | | | |
| | | | | | 100 | | | 0.5 | | 10 | |
| | | | | | 200 | | | 500 | | اختلاط مکانیکی | 11 |
| | | | | | | | | 0.5 | | هوادهی | 12 |
| | | | 300 | 500 | اختلاط مکانیکی | | | 13 | | | |
| | | | | 0.5 | هوادهی | | | 14 | | | |
| | | | 100 | اختلاط مکانیکی | 260 | 2I | Visible | 15 | | | |
| | | | | | 500 | | | 16 | | | |
| | | | | | 740 | | | 17 | | | |
| | | | 400 | 500 | 18 | | | | | | |
| | | | 100 | هوادهی | 0.5 | 1I | | 19 | | | |
| | | | | | 1.5 | | | 20 | | | |
| | | | | | 500 | | اختلاط مکانیکی | 21 | | | |
| | | | 100 | هوادهی | 500 | 4I | UV _A | 22 | | | |
| | | | | | | | | هوادهی | 23 | | |
| | | | | | 0.5 | اختلاط مکانیکی | | 2I | Visible | 24 | |
| خاموش | هوادهی | 500 | اختلاط مکانیکی | 2I | Visible | | | | | | |

جدول ۳. جزئیات مرتبط با شرایط عملیاتی و واکنشی اعمال شده در آزمایش‌های صورت گرفته جهت ارزیابی راندمان

عملکرد مواد فتوکاتالیستی.

لازم به ذکر می‌باشد که در هر یک از آزمایش‌های صورت گرفته، ۳۰ دقیقه نخست به قرارگیری محلول واکنش در تاریکی تحت شرایط اعمالی اختلاط و حجم سل موردنظر اختصاص داده شده است تا فرایند جذب سطحی متیلن‌بلو بر روی نانوذرات فتوکاتالیست کامل شده و به تعادل برسد. سپس منبع تابشی و در صورت نیاز سیستم گردش هوا روشن شده تا فرایند تخریب فتوکاتالیستی تحت شرایط عملیاتی منتخب صورت پذیرد. همان‌گونه که انتظار می‌رود (استالیدی^۱ و همکاران)، در زمان تاریکی در تمامی آزمایش‌ها، سهمی از مولکول‌های متیلن‌بلو جذب سطح فتوکاتالیست شده و غلظت آنها کاهش یافته است.

۳-۳-۱- راندمان عملکرد فتوکاتالیستی تحت تابش فرابنفش

TiO₂ (دگوسا P25)، به واسطه دارا بودن ترکیب فازی مناسب، سطح ویژه بالا و توانایی جذب نور UV-A، یکی از کارآمدترین مواد فتوکاتالیستی در زمینه حذف رنگزا نظیر آلاینده متیلن بلو به کار رفته در این پروژه محسوب می‌گردد. مکانیسم عملکرد این ماده به صورت کلی شامل جذب نور UV، تولید جفت الکترون-حفره، انتقال الکترون، تولید گونه‌های فعال کاهش-اکسایشی و در نهایت حمله به ساختار مولکول‌های رنگ می‌باشد. کنترل و بهینه‌سازی دامنه پارامترهای عملیاتی منتخب در پروژه حاضر متناسب با سهم اثرگذاری‌های مستقیم و غیرمستقیم این پارامترها بر راندمان حذف فتوکاتالیستی آلاینده می‌باشد. در ادامه گزارش، تحلیلی از نتایج به دست آمده ارائه شده که در نهایت با تعیین شرایط بهینه، می‌تواند سندی ارزشمند در زمینه استانداردسازی شرایط عملیاتی قابل تنظیم در فتوراکتور و بازتولیدپذیری آن برای مواد فتوکاتالیستی تحت تابش فرابنفش به حساب آید.

۳-۳-۱-۱- نوع و شدت اختلاط محلول واکنش

همان‌گونه که در معرفی اجزای فتوراکتور در بخش‌های پیشین نیز مورد مطرح شد، اختلاط صورت گرفته در محیط محلول واکنش توسط فتوراکتور از دو نوع مکانیکی و هوادهی نشأت می‌گیرد. مطابق جدول ۳، شدت اختلاط مکانیکی در سه سطح و شدت هوادهی در دو سطح معرفی شده که توسط فتوراکتور حاضر قابل تأمین می‌باشد.

جدول ۴، نتایج حاصل از بررسی عملکرد فتوکاتالیستی ماده تجاری فعال تحت تابش UV-A با به کارگیری دو نوع اختلاط مکانیکی و هوادهی در سطوح متغیر را شامل می‌شود. در طول بررسی‌های صورت گرفته، حجم سل واکنش ثابت و معادل ۴۰۰ میلی‌لیتر بوده و حداکثر شدت تابش نیز توسط به کارگیری همزمان ۴ لامپ تأمین گردید، در حالی که سیستم کنترل‌کننده دما با فعال‌سازی گردش هوا، دمای محلول واکنش را در دامنه ۲۸ تا ۳۲ درجه سانتی‌گراد نگه داشته بود. از آنجایی که حضور نانو ذرات فتوکاتالیستی TiO₂ در محلول آبی حاوی آلاینده رنگزای متیلن بلو منجر به ایجاد یک سوسپانسیون می‌شود، دور از انتظار نیست که در غیاب اختلاط یا شدت پایین آن، نانو ذرات مذکور ته‌نشین شوند. به عبارتی، شدت اختلاط نقشی کلیدی را در بهبود انتقال جرم واکنش حذف فتوکاتالیستی که انتقال مؤثر مولکول‌های آلاینده از فاز مایع به سطح فتوکاتالیست یکی از مراحل کلیدی آن است، ایفا می‌نماید (کریشنان^۱ و همکاران). افزایش شدت اختلاط محلول واکنش و تلاطم ناشی از آن می‌تواند به توزیع یکنواخت‌تر ماده فتوکاتالیستی و مولکول‌های آلاینده در سرتاسر محلول واکنش و افزایش احتمال شکل‌گیری برخوردهای مؤثر بین این دو منجر گردد. مطابق نتایج حاصل از آزمایش‌های صورت گرفته، افزایش راندمان حذف

از میزان ۸۸.۵ تا ۹۱.۷ درصد در اثر افزایش دور هم‌زن مغناطیسی از میزان ۲۶۰ تا ۵۰۰ دور در دقیقه، تأییدی بر استدلال فوق‌الذکر می‌باشد.

با این وجود، در حالی که مشخص گردید که افزایش شدت اختلاط می‌تواند به بهبود راندمان حذف فتوکاتالیستی کمک کند، افزایش بیش از حد آن ممکن است نتایجی معکوس در پی داشته باشد (پیرگلی^۱ و همکاران). همان‌طور که از نتایج حاصل از تغییر دور هم‌زن مغناطیسی از ۵۰۰ به ۷۶۰ دور در دقیقه نیز پیداست، افزایش نرخ اختلاط مکانیکی، منجر به کاهش تقریباً ۷ درصدی راندمان حذف گشت. یکی از علل واضح کاهش راندمان در این شرایط مرتبط با تأثیری است که تلاطم بیش از حد ایجاد شده در محلول، بر افزایش پراکندگی تابش نور درون آن می‌گذارد و در نهایت، کاهش شدت تابش مؤثری که به سطح فتوکاتالیست می‌رسد را در پی دارد (باران^۲ و همکاران). افزایش بیش از حد اختلاط مکانیکی، علاوه بر کاهش زمان تماس مؤثر بین مولکول‌های ماده رنگزا و سطح فتوکاتالیست و همچنین افزایش احتمال آسیب مکانیکی به ساختار ماده فتوکاتالیستی بر اثر برخوردهای مکرر و شدید، می‌تواند به تشکیل حباب‌های هوا درون محلول نیز منجر گردد. حباب‌های حاصل می‌توانند سطح فتوکاتالیست را پوشانده و مانع از دسترسی مؤثر مولکول‌های آلاینده به سطح فتوکاتالیست شوند. همچنین، حباب‌های هوا در صورت تجمع، می‌توانند مسیر نور را مسدود کرده و با جلوگیری از رسیدن نور به سطح فتوکاتالیست، عملکرد آن را مختل نمایند.

بررسی اثر هوادهی در دو سطح ۰.۵ و ۱.۵ لیتر بر دقیقه تحت شرایطی کاملاً یکسان با ۳ آزمایش پیشین صورت گرفت و تنها وجه تمایز موجود در نوع اختلاط به کار رفته بود. نتایج به دست آمده، نمایانگر راندمان عملکردی مطلوب در زمان اعمال هوادهی معادل ۰.۵ لیتر بر دقیقه می‌باشند. از اثرات مثبت هوادهی می‌توان به افزایش انتقال جرم و سطح تماس افزایش یافته بین فازهای گاز و مایع و در نتیجه بهبود انتقال و افزایش غلظت اکسیژن حل شده در محلول اشاره نمود (بهرودین^۳ و همکاران). در نهایت، مولکول‌های اکسیژنی که در سطح فتوکاتالیست جذب سطحی شده‌اند، با تشکیل رادیکال‌های آنیونی سوپراکسید (O_2^-) الکترون‌های باند هدایت را به دام انداخته و از ترکیب مجدد آنها پیشگیری می‌کند (پکاکیس^۴ و همکاران). تشکیل رادیکال‌های مذکور می‌تواند تشکیل رادیکال‌های پرهیدروکسی (HO^{\cdot}) را به دنبال داشته باشد که به تولید هیدروژن پروکسید و افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل منجر می‌شود که از باز ترکیب الکترون-حفره‌ها جلوگیری می‌نمایند (اریاس^۵ و همکاران). لازم به ذکر است که اکسیژن جذب سطحی شده تأثیر منفی بر جذب مولکول‌های آلی ندارد زیرا مکان جذب آنها با یکدیگر متفاوت می‌باشد. در عین حال، پایین‌تر بودن راندمان حذف در زمان به کارگیری اختلاط از نوع هوادهی (۸۶.۰۷ درصد) نسبت به راندمان به دست آمده تحت اختلاط بهینه مکانیکی (۹۱.۶۷۷ درصد) را می‌توان با توجه به اثرات منفی ناشی از تجمع و حضور حباب‌هایی که در اختلاط شدید مکانیکی نیز مشکل‌ساز بودند، توجیه

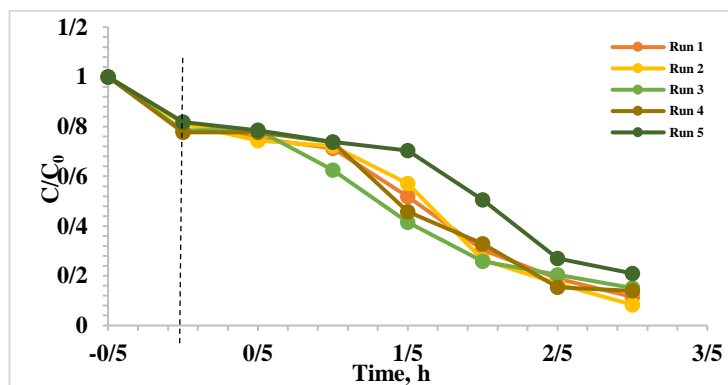
1. Pirgholi
2. Baran
3. Bahrudin
4. Pekakis
5. Arias

نمود(تنگ^۱ و همکاران). همچنین، افزایش دبی جریان هوادهی از ۰.۵ تا ۱.۵ لیتر بر دقیقه نیز کاهش مجددی در راندمان عملکردی فتوکاتالیست را به دنبال داشت که اثبات کننده تشدید اثرات منفی نظیر کاهش کارایی پدیده انتقال جرم و در نتیجه کاهش انتقال اکسیژن بر اثر تجمع حباب‌ها و ایجاد حباب‌هایی بزرگ با سطح تماس کوچک تر می‌باشد(ناواوی^۲ و همکاران). شکل ۱۷ نمایانگر روند تغییرات غلظت آلاینده در محیط واکنش تحت شرایط اختلاط متفاوت اعمال شده می‌باشد. همان‌گونه که قابل مشاهده است، بالاترین نرخ تغییرات در کاهش غلظت متیلن‌بلو، با به کارگیری هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه و دستیابی به بالاترین راندمان عملکردی، حاصل گشته است.

جدول ۴. نتایج حاصل از بررسی اثرات ناشی از نوع و شدت اختلاط تنظیم شده در فتوراکتور بر راندمان عملکردی حذف متیلن‌بلو توسط فتوکاتالیست فعال تحت تابش فرابنفش.

| زمان، ساعت | Abs. | Conc. | Run 1 | Abs. | Conc. | Run 2 | Abs. | Conc. | Run 3 | Abs. | Conc. | Run 4 | Abs. | Conc. | Run 5 |
|-----------------------|-------|-------------|-----------|-----------|-------------------|------------|-----------|-------------|------------|-------|--------------|-----------|-----------|--------------|-------|
| -0.5 | | 40 | 1 | | 40 | 1 | | 40 | 1 | | 40 | 1 | | 40 | 1 |
| 0 | 2.993 | 32.68 | 0.81 7 | 2.97 2 | 32.44 6 | 0.811 2 | 2.87 9 | 31.41 | 0.785 2 | 2.847 | 31.05 | 0.77 6 | 2.99 7 | 32.73 | 0.818 |
| 0.5 | 2.763 | 30.11 | 0.75 3 | 2.73 1 | 29.75 8 | 0.743 9 | 2.88 1 | 31.43 | 0.785 8 | 2.85 | 31.09 | 0.77 7 | 2.87 5 | 31.36 | 0.784 |
| 1 | 2.618 | 28.5 | 0.71 2 | 2.65 1 | 28.86 5 | 0.721 6 | 2.30 3 | 24.98 | 0.624 6 | 2.704 | 29.46 | 0.73 6 | 2.71 1 | 29.53 | 0.738 |
| 1.5 | 1.923 | 20.74 | 0.51 9 | 2.11 1 | 22.84 1 | 0.571 | 1.55 1 | 16.59 | 0.414 8 | 1.705 | 18.31 | 0.45 8 | 2.58 4 | 28.12 | 0.703 |
| 2 | 1.154 | 12.16 | 0.30 4 | 1.01 4 | 10.60 3 | 0.265 1 | 0.99 1 | 10.35 | 0.258 7 | 1.245 | 13.18 | 0.32 9 | 1.87 6 | 20.22 | 0.505 |
| 2.5 | 0.74 | 7.546 | 0.18 9 | 0.66 6 | 6.720 6 | 0.168 | 0.79 4 | 8.149 | 0.203 7 | 0.613 | 6.129 | 0.15 3 | 1.02 9 | 10.77 | 0.269 |
| 3 | 0.476 | 4.601 | 0.11 5 | 0.36 2 | 3.329 2 | 0.083 2 | 0.60 5 | 6.04 | 0.151 | 0.563 | 5.572 | 0.13 9 | 0.81 5 | 8.383 | 0.21 |
| راندمان % عملکردی، | | 88.5 | | | 91.67 7 | | | 84.9 | | | 86.07 | | | 79.04 | |

1. Tang
2. Nawawi



شکل ۱۷. تغییرات غلظت آلاینده با گذشت زمان در طول بررسی اثرات ناشی از تغییر نوع و شدت اختلاط در فتوراکتور بر راندمان عملکردی فتوکاتالیست فعال تحت تابش فرابنفش.

۳-۱-۲- شدت تابش منبع نوری

افزایش شدت تابش نور منجر به تولید بیشتر جفت‌های الکترون-حفره می‌شود. در نتیجه، مطابق مکانیسم عملکرد فتوکاتالیستی که در بخش‌های پیشین به تفصیل مورد بحث قرار گرفت، تعداد گونه‌های فعال کاهش-اکسایش (O^{\bullet} و OH^{\bullet}) که در فرآیند تخریب رنگزا نقش دارند، افزایش می‌یابد. به عبارتی، با افزایش شدت تابش منبع نوری از طریق افزودن تعداد لامپ‌های به کار رفته، راندمان حذف آلاینده بهبود می‌یابد. با این حال، افزایش شدت تابش می‌تواند تحت شرایطی معین، خود عامل اصلی باز ترکیب الکترون-حفره‌ها باشد (اکپان^۱ و همکاران). بنابراین، نیاز به مدیریت این فرآیند و بهینه‌سازی شدت تابش برای کاهش باز ترکیب و افزایش راندمان تخریب رنگ‌ها خواهد بود. شدت بالای تابش می‌تواند به افزایش دمای محلول و در نتیجه افزایش سرعت واکنش‌های شیمیایی گردد. اما از سوی دیگر، ممکن است تغییرات ساختاری در فتوکاتالیست به وجود آورده و کاهش پایداری آن رارقم زند (فتحی نیا^۲ و همکاران). بنابراین، کنترل دما در فرآیندهایی با به کارگیری شدت تابش بالا ضروری خواهد بود.

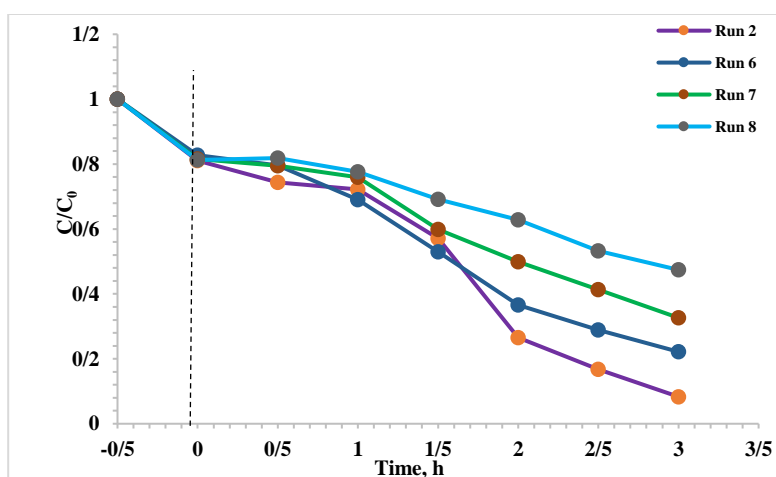
آزمایش‌های مرحله پیش‌رو، با حفظ شرایط بهینه منتخب در بخش پیشین یعنی حجم سل معادل ۴۰۰ میلی‌لیتر، دور هم‌زن مغناطیسی معادل ۵۰۰ دور در دقیقه، در حالی که سیستم کنترل‌کننده دما با فعال‌سازی گردش هوا، دمای محلول واکنش را در دامنه ۲۸ تا ۳۲ درجه سانتی‌گراد نگه داشته بود، صورت گرفت. مطابق نتایج به دست آمده در جدول ۵ و شکل ۱۸، می‌توان به وضوح تأثیر مثبت افزایش تعداد لامپ‌ها و در نتیجه افزایش شدت تابش فرابنفش بر راندمان عملکردی را مشاهده نمود. بدین صورت که با به کارگیری ۱ لامپ فلورسنت UVA، افت قابل ملاحظه ۴۲.۶ درصدی یا به عبارتی نصف شدن راندمان عملکردی را نسبت به شرایط تعیبه ۴ لامپ یکسان صورت گرفت.

جدول ۵. نتایج حاصل از بررسی اثرات ناشی از شدت تابش منبع نور (تعداد لامپ‌های به کار رفته) در فتوراکتور بر راندمان عملکردی حذف متیلن‌بلو توسط فتوکاتالیست فعال تحت تابش فرابنفش.

| زمان، ساعت | Abs. | Conc. | Run 2 | Abs. | Conc. | Run 6 | Abs. | Conc. | Run 7 | Abs. | Conc. | Run 8 |
|------------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|
| -0.5 | | 40 | 1 | | 40 | 1 | | 40 | 1 | | | 1 |

1. Akpan
2. Fathinia

| | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------|------------|------------|-----------|-------|-----------|-----------|-------|------------|-----------|------------|-----------|
| 0 | 2.97 2 | 32.44 6 | 0.811 2 | 2.97 8 | 33.11 | 0.82 8 | 2.98 9 | 32.64 | 0.816 | 2.97 6 | 32.49 1 | 0.81 2 |
| 0.5 | 2.73 1 | 29.75 8 | 0.743 9 | 2.86 4 | 31.84 | 0.79 6 | 2.91 5 | 31.81 | 0.795 | 2.99 8 | 32.73 6 | 0.81 8 |
| 1 | 2.65 1 | 28.86 5 | 0.721 6 | 2.48 6 | 27.62 | 0.69 1 | 2.78 6 | 30.37 | 0.759 3 | 2.84 6 | 31.04 1 | 0.77 6 |
| 1.5 | 2.11 1 | 22.84 1 | 0.571 | 1.90 9 | 21.19 | 0.53 | 2.20 9 | 23.93 | 0.598 | 2.54 2 | 27.64 9 | 0.69 1 |
| 2 | 1.01 4 | 10.60 3 | 0.265 1 | 1.32 2 | 14.64 | 0.36 6 | 1.85 4 | 19.97 | 0.499 | 2.31 6 | 25.12 8 | 0.62 8 |
| 2.5 | 0.66 6 | 6.720 6 | 0.168 | 1.04 7 | 11.57 | 0.28 9 | 1.54 7 | 16.55 | 0.414 | 1.97 3 | 21.30 1 | 0.53 3 |
| 3 | 0.36 2 | 3.329 2 | 0.083 2 | 0.80 5 | 8.871 | 0.22 2 | 1.23 4 | 13.06 | 0.326 | 1.76 4 | 18.97 | 0.47 4 |
| راندمان % عملکردی، | | 91.67 7 | | | 77.82 | | | 67.36 | | | 52.57 5 | |



شکل ۱۸. تغییرات غلظت آلاینده با گذشت زمان در طول بررسی اثرات ناشی از تغییر شدت تابش منبع نوری در فتوراکتور بر راندمان عملکردی فتوکاتالیست فعال تحت تابش فرابنفش.

۳-۱-۳-۳- حجم محلول (سل) واکنش

نسبت سطح فتوکاتالیست به حجم محلول واکنش (S/V) یکی از عوامل کلیدی در تعیین راندمان فرآیند فتوکاتالیستی است در صورتیکه دز فتوکاتالیست در واحد حجم تغییر کند. که در این صورت، با افزایش حجم محلول، نسبت S/V کاهش می‌یابد (به مفهوم رقیق‌تر شدن محلول)، که می‌تواند به کاهش تماس مؤثر بین فتوکاتالیست و رنگ منجر شود. و کاهش تماس مؤثر مربوطه ممکن است راندمان حذف آلاینده رنگ‌زا را کاهش دهد. این درحالی است که اگر دز فتوکاتالیست تغییر نکند و تنها حجم فیزیکی واکنشگاه افزایش یابد، افزایش حجم محلول معمولاً منجر به کاهش شدت نور نفوذ یافته در نواحی عمیق‌تر محلول می‌گردد. چنین کاهش شدت نوری، نشأت گرفته از جذب و پراکندگی نور در محلول است. در نتیجه، فتوکاتالیست‌های موجود در نواحی عمیق

محلول ممکن است تابش کافی جهت فعال شدن را دریافت نمایند که منجر به کاهش راندمان کلی حذف رنگ‌زا خواهد شد (باران^{۴۰} و همکاران).

نکته سوم اینکه، در ستاپ‌هایی که حجم افزایش می‌یابد و منبع انرژی اختلاط تغییر نمی‌کند، مخصوصاً در واکنش‌های با سینتیک بالا منجر به تضعیف انتقال جرم (با توسعه فضای مرده) شده و اگر انتقال جرم مرحله محدود کننده سرعت باشد، باعث کاهش سرعت واکنش می‌شود. به علاوه، حجم افزایش یافته محلول واکنش نیازمند زمان تماس بیشتری نیز خواهد بود تا فتوکاتالیست‌ها بتوانند به‌طور کامل با مولکول‌های آلاینده واکنش دهند. در همین حال، در حجم‌های افزایش یافته، اختلاط کافی محلول برای اطمینان از یکنواختی توزیع فتوکاتالیست‌ها و تابش نور نیز قدری چالش برانگیز است به گونه‌ای که نبود اختلاط کافی می‌تواند به ایجاد مناطق مرده منجر گردد که در آنها واکنش‌های فتوکاتالیستی به‌طور مؤثر انجام نمی‌پذیرند (کانستائینو^۱ و همکاران). در پایان، حجم محلول می‌تواند بر سینتیک واکنش‌های فتوکاتالیستی مؤثر باشد. بدین صورت که در حجم‌های کم‌تر، انتقال جرم مؤثرتر بوده و واکنش‌ها با سرعتی بیشتر انجام می‌شوند. در مقابل، در حجم‌های بیشتر، انتقال جرم ممکن است با محدودیتی مواجه گردد که در نهایت به کاهش سرعت واکنش‌ها منجر شود (حبیبی^۲ و همکاران).

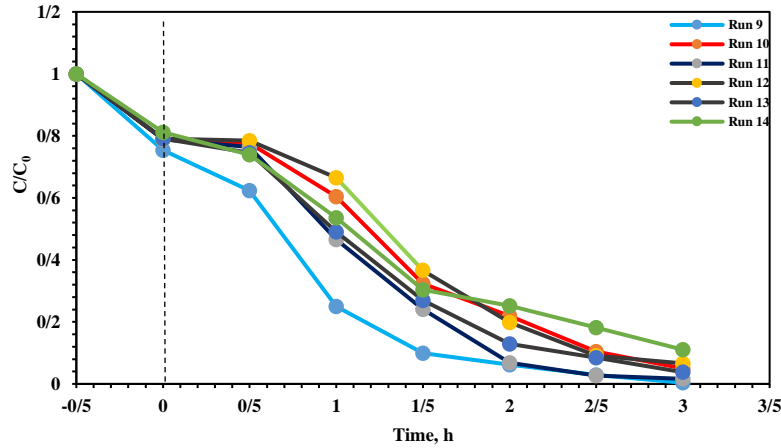
آزمایش‌های این مرحله تحت شرایطی شامل حداکثر شدت تابش فرابنفش، دو نوع اختلاط مکانیکی (۵۰۰ دور در دقیقه) و هوادهی (۰.۵ لیتر بر دقیقه) منتخب در حالی که سیستم کنترل‌کننده دما با فعال‌سازی گردش هوا، دمای محلول واکنش را در دامنه ۲۸ تا ۳۲ درجه سانتی‌گراد نگه داشته بود، صورت گرفت. نتایج موجود در جدول ۶ و روند تغییرات غلظت آلاینده در شکل ۱۹ با تمامی استدلال‌های مطرح شده در این بخش مطابقت دارد به گونه‌ای که با حداقل نگه داشتن حجم سل در ۱۰۰ میلی‌لیتر تحت هر دو نوع اختلاط صورت گرفته، بالاترین راندمان عملگری و نرخ کاهش غلظت آلاینده را در مقایسه با حجم‌های افزایش یافته به‌خصوص حجم ۴۰۰ میلی‌لیتر که داده‌های آن در آزمایش‌های شماره ۲ و ۴ ارائه شده، داراست.

| زمان، ساعت | Abs. | Conc. | Run 9 | Abs. | Conc. | Run 10 | Abs. | Conc. | Run 11 | Abs. | Conc. | Run 12 | Abs. | Conc. | Run 13 | Abs. | Conc. | Run 14 |
|------------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| -0.5 | | 40 | 1 | | 40 | 1 | | 40 | 1 | | 40 | 1 | | 40 | 1 | | 40 | 1 |
| 0 | 2.765 | 30.13 | 0.753 | 2.896 | 31.598 | 0.79 | 2.894 | 31.576 | 0.789 | 2.9 | 31.643 | 0.791 | 2.899 | 31.631 | 0.791 | 2.974 | 32.469 | 0.811 |
| 0.5 | 2.301 | 24.961 | 0.624 | 2.849 | 31.074 | 0.777 | 2.803 | 30.561 | 0.764 | 2.878 | 31.398 | 0.785 | 2.736 | 29.813 | 0.745 | 2.715 | 29.579 | 0.739 |
| 1 | 0.961 | 10.012 | 0.250 | 2.231 | 24.18 | 0.604 | 1.733 | 18.624 | 0.466 | 2.449 | 26.611 | 0.665 | 1.822 | 19.617 | 0.49 | 1.986 | 21.447 | 0.536 |
| 1.5 | 0.421 | 3.987 | 0.099 | 1.221 | 12.912 | 0.323 | 0.926 | 9.621 | 0.240 | 1.375 | 14.630 | 0.366 | 1.031 | 10.792 | 0.27 | 1.153 | 12.154 | 0.304 |
| 2 | 0.285 | 2.47 | 0.061 | 0.847 | 8.74 | 0.218 | 0.307 | 2.716 | 0.068 | 0.773 | 7.914 | 0.198 | 0.526 | 5.159 | 0.129 | 0.967 | 10.079 | 0.252 |
| 2.5 | 0.166 | 1.142 | 0.028 | 0.439 | 4.188 | 0.105 | 0.161 | 1.087 | 0.027 | 0.39 | 3.641 | 0.091 | 0.366 | 3.374 | 0.084 | 0.715 | 7.267 | 0.181 |
| 3 | 0.077 | 0.149 | 0.004 | 0.243 | 2.001 | 0.050 | 0.122 | 0.652 | 0.016 | 0.301 | 2.649 | 0.066 | 0.199 | 1.51 | 0.037 | 0.459 | 4.411 | 0.110 |

1. Konstantinou
2. Habibi

| | | | | | | |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| راندمان عملکردی، % | 99.626 | 94.996 | 98.371 | 93.378 | 96.223 | 88.972 |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|

جدول ۶. نتایج حاصل از بررسی اثرات ناشی تغییر حجم سل واکنش تعبیه شده در فتوراکتور بر راندمان عملکردی حذف متیلن بلو توسط فتوکاتالیست فعال تحت تابش فرابنفش.



شکل ۱۹. تغییرات غلظت آلاینده با گذشت زمان در طول بررسی اثرات ناشی از تغییر حجم محلول واکنش در فتوراکتور بر راندمان عملکردی فتوکاتالیست فعال تحت تابش فرابنفش.

۳-۲-۳- راندمان عملکرد فتوکاتالیستی تحت تابش مرئی

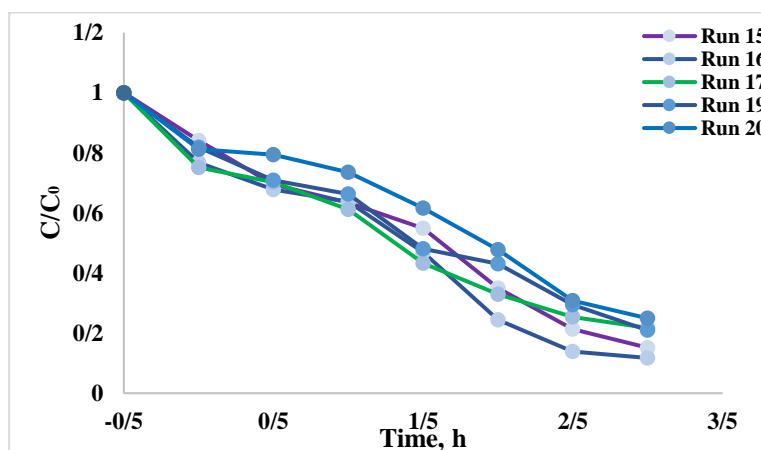
یکی از مشکلات عمده در کاربرد فتوکاتالیست های TiO_2 باز ترکیب سریع الکترون ها و حفره ها است. ترکیب $g-C_3N_4$ با TiO_2 منجر به تشکیل یک ساختار ناهمگون با پایداری حرارتی و شیمیایی بالا می شود که با تسهیل انتقال الکترون ها از $g-C_3N_4$ به TiO_2 ، کاهش باز ترکیب حامل های بار و در نتیجه افزایش عمر الکترون های آزاد را فراهم می سازد (سیرهران^۱ و همکاران). الکترون های منتقل شده به باند رسانش TiO_2 می توانند با اکسیژن محلول در آب واکنش داده و رادیکال های سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$) تولید کنند. همچنین، حفره های موجود در $g-C_3N_4$ می توانند با آب واکنش داده و رادیکال های هیدروکسیل (OH^{\bullet}) تولید نمایند (موهینی^۲، لو^۳ و همکاران). گونه های فعال کاهشی-اکسایشی مذکور نقش کلیدی در تخریب مولکول های رنگزا و حذف آنها دارند. بدین صورت که رادیکال های سوپراکسید و هیدروکسیل تولید شده، با مولکول های رنگزا واکنش داده و آنها را به محصولاتی بی ضرر نظیر کربن دی اکسید و آب تجزیه می کنند (وانگ^۴ و همکاران). مکانیسم واکنش های مذکور عمدتاً شامل حمله به پیوندهای دوگانه کربن-کربن و شکست زنجیره های طولانی مولکول های آلاینده رنگزا می شوند. در ادامه به بررسی داده های حاصل از پارامترهای عملیاتی مؤثر در راندمان عملکردی فتوکاتالیست تحت تابش مرئی که توسط لامپ های زنون ۱۵۰ وات تأمین می گردد، پرداخته شده است.

1. Sridharan
2. Mohini
3. Lu
4. Wang

۳-۳-۱- نوع و شدت اختلاط محلول واکنش

جدول ۷. نتایج حاصل از بررسی اثرات ناشی از نوع و شدت اختلاط تنظیم‌شده در فتوراکتور بر راندمان عملکردی حذف متیلن بلو توسط فتوکاتالیست فعال تحت تابش مرئی.

| زمان، ساعت | Conc. | Run 15 | Conc. | Run 16 | Conc. | Run 17 | Conc. | Run 19 | Conc. | Run 20 |
|--------------------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|-----------------|--------|
| -0.5 | 40 | 1 | 40 | 1 | 40 | 1 | 40 | 1 | 40 | 1 |
| 0 | 33.636 | 0.841 | 30.681 | 0.767 | 30.052 | 0.751 | 32.725 | 0.818 | 32.496 | 0.812 |
| 0.5 | 27.810 | 0.695 | 27.115 | 0.678 | 28.085 | 0.702 | 28.364 | 0.709 | 31.737 | 0.793 |
| 1 | 25.371 | 0.634 | 25.497 | 0.637 | 24.457 | 0.611 | 26.535 | 0.663 | 29.408 | 0.735 |
| 1.5 | 21.934 | 0.548 | 18.744 | 0.469 | 17.312 | 0.433 | 19.218 | 0.480 | 24.643 | 0.616 |
| 2 | 13.974 | 0.349 | 9.765 | 0.244 | 13.18 | 0.329 | 17.219 | 0.430 | 19.103 | 0.478 |
| 2.5 | 8.549 | 0.214 | 5.546 | 0.139 | 10.129 | 0.253 | 11.770 | 0.294 | 12.301 | 0.308 |
| 3 | 6.057 | 0.151 | 4.696 | 0.117 | 8.696 | 0.217 | 8.383 | 0.21 | 9.97 | 0.249 |
| % راندمان عملکردی، | 84.857 | | 88.261 | | 78.261 | | 79.043 | | 75.07529 | |



شکل ۲۰. تغییرات غلظت آلاینده با گذشت زمان در طول بررسی اثرات ناشی از تغییر نوع و شدت اختلاط در فتوراکتور بر راندمان عملکردی فتوکاتالیست فعال تحت تابش مرئی.

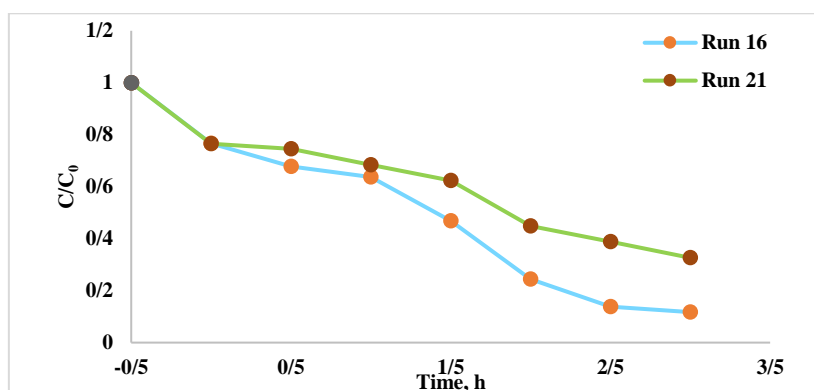
۳-۳-۲- شدت تابش منبع نوری

در این مرحله نیز با رجوع به بخش ۲.۱.۳.۳ و مبنا قراردادن تمامی استدلال‌های مطرح‌شده در خصوص اثرات مثبت و منفی تغییر شدت تابش بر راندمان عملکردی فتوکاتالیست به کار رفته، تحت شرایط بهینه شامل اختلاط

۵۰۰ دور در دقیقه در سل ۱۰۰ میلی لیتری و کنترل دمای پیوسته، اثرات مرتبط با تغییر تعداد لامپ‌های مرئی از ۲ به ۱ لامپ نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل (جدول ۸ و شکل ۲۱)، تأیید کننده کاهش راندمان تقریبی ۲۵ درصدی می‌باشند.

جدول ۸. نتایج حاصل از بررسی اثرات ناشی از شدت تابش منبع نور (تعداد لامپ‌های به کار رفته) در فتوراکتور بر راندمان عملکردی حذف متیلن‌بلو توسط فتوکاتالیست فعال تحت تابش مرئی.

| زمان، ساعت | Conc. | Run 16 | Conc. | Run 21 |
|--------------------|---------------|--------|---------------|--------|
| -0.5 | 40 | 1 | 40 | 1 |
| 0 | 30.681 | 0.767 | 30.636 | 0.766 |
| 0.5 | 27.115 | 0.678 | 29.810 | 0.745 |
| 1 | 25.497 | 0.637 | 27.371 | 0.684 |
| 1.5 | 18.744 | 0.469 | 24.934 | 0.623 |
| 2 | 9.765 | 0.244 | 17.974 | 0.449 |
| 2.5 | 5.546 | 0.139 | 15.549 | 0.389 |
| 3 | 4.696 | 0.117 | 13.057 | 0.326 |
| راندمان عملکردی، % | 88.261 | | 67.357 | |



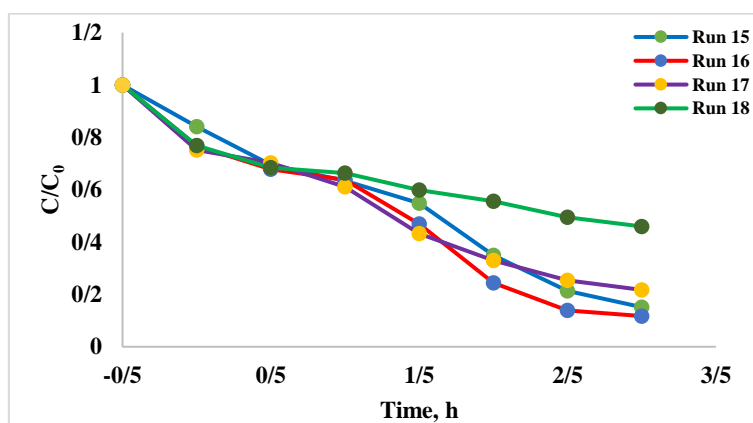
شکل ۲۱. تغییرات غلظت آلاینده با گذشت زمان در طول بررسی اثرات ناشی از تغییر شدت تابش منبع نوری در فتوراکتور بر راندمان عملکردی فتوکاتالیست فعال تحت تابش مرئی.

۳-۳-۲-۳- حجم محلول (سل) واکنش

در بخش حاضر نیز با تکیه بر علل منفی بودن پیامدهای ناشی از افزایش حجم واکنش بر راندمان فتوکاتالیستی که در بخش ۳.۱.۳.۳ به طور مفصل مورد بحث قرار گرفته است، از طریق اجرای یک آزمایش منتخب (دارای بالاترین راندمان عملکردی) در سل واکنش با ظرفیت حجمی معادل ۴۰۰ میلی لیتر تحت شرایط تابش حداکثر، دور هم زن ۵۰۰ دور در دقیقه و دمای کنترل شده، داده‌های موجود در جدول ۹، شکل ۲۲ حاصل شد و تأیید مضاعف بر صحیح بودن مسیر بهینه‌سازی درپیش گرفته شده بود.

جدول ۹. نتایج حاصل از بررسی اثرات ناشی تغییر حجم سل واکنش تعبیه شده در فتوراکتور بر راندمان عملکردی حذف متیلن بلو توسط فتوکاتالیست فعال تحت تابش مرئی.

| زمان، ساعت | Conc. | Run 15 | Conc. | Run 16 | Conc. | Run 17 | Conc. | Run 18 |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| -0.5 | 40 | 1 | 40 | 1 | 40 | 1 | 40 | 1 |
| 0 | 33.636 | 0.841 | 30.681 | 0.767 | 30.052 | 0.751 | 30.725 | 0.768 |
| 0.5 | 27.810 | 0.695 | 27.115 | 0.678 | 28.085 | 0.702 | 27.364 | 0.684 |
| 1 | 25.371 | 0.634 | 25.497 | 0.637 | 24.457 | 0.611 | 26.535 | 0.663 |
| 1.5 | 21.934 | 0.548 | 18.744 | 0.469 | 17.312 | 0.433 | 23.948 | 0.599 |
| 2 | 13.974 | 0.349 | 9.765 | 0.244 | 13.18 | 0.329 | 22.219 | 0.555 |
| 2.5 | 8.549 | 0.214 | 5.546 | 0.139 | 10.129 | 0.253 | 19.770 | 0.494 |
| 3 | 6.057 | 0.151 | 4.696 | 0.117 | 8.696 | 0.217 | 18.383 | 0.46 |
| راندمان عملکردی، % | 84.857 | | 88.261 | | 78.261 | | 54.043 | |



شکل ۲۲. تغییرات غلظت آلاینده با گذشت زمان در طول بررسی اثرات ناشی از تغییر حجم محلول واکنش در فتوراکتور بر راندمان عملکردی فتوکاتالیست فعال تحت تابش مرئی.

۳-۳-۳- تأثیرپذیری راندمان عملکردی فتوکاتالیست در برابر تغییرات دمایی: حذف سیستم گردش هوا و کنترل کننده دما

دمای محلول واکنش یکی از پارامترهای کلیدی اثرگذار در فرآیندهای فتوکاتالیستی بوده که تأثیر قابل توجهی بر عملکرد حذف آلاینده را دارا می‌باشد. از این‌رو، از همان مراحل اولیه طراحی و ساخت فتوراکتور، بر تعبیه سیستم گردش هوا و کنترل کننده دما تأکید گردید.

تغییر دمای محلول واکنش حاوی آلاینده‌های رنگی می‌تواند اثرات چندجانبه‌ای بر راندمان عملکرد حذف فتوکاتالیستی تحت تابش‌های فرابنفش و مرئی در پی داشته باشد. با افزایش دمای محلول، سرعت واکنش‌های شیمیایی به صورت معمول افزایش می‌یابد. به عبارتی، دماهای بالاتر می‌توانند نرخ تولید جفت‌های الکترون-حفره را افزایش داده و برهم‌کنش‌های بین گونه‌های فعال (نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل) و مولکول‌های آلاینده را

تسریع نمایند. این امر می‌تواند منجر به بهبود راندمان تخریب ماده رنگزا شود. در همین راستا، افزایش دما می‌تواند به بهبود انتقال جرم در محلول واکنش نیز منجر گردد. بدین صورت که در دماهای بالاتر، تحرک مولکول‌های رنگزا و گونه‌های فعال بیشتر شده که این پدیده به نوبه خود باعث افزایش احتمال برخورد و واکنش‌های فتوکاتالیستی در سطح فتوکاتالیست می‌شود.

علی‌رغم بروز اثرات افزایشی مثبت دما بر عملکرد فتوکاتالیست، بالا رفتن دما از حدی معین و یا در شرایطی خاص می‌تواند منجر به افزایش نرخ بازترکیب الکترون-حفره‌ها شود، که این امر راندمان فتوکاتالیستی را کاهش خواهد دهد. به علاوه، دمای بسیار بالا ممکن است تهدیدی برای پایداری ساختاری و شیمیایی فتوکاتالیست به حساب آمده و در شرایطی منجر به تغییرات سطحی، کاهش فعالیت فتوکاتالیستی و حتی تخریب ساختاری فتوکاتالیست گردد. بنابراین، تعیین دمای بهینه برای هر سیستم فتوکاتالیستی ضروری است تا تعادلی بین افزایش راندمان و حفظ پایداری فتوکاتالیست برقرار شود.

بر اساس نتایج حاصل از مطالعه صورت پذیرفته توسط سوارز و همکاران وی (سویارس^۱ و همکاران) با محوریت بررسی تأثیر دما بر واکنش‌های فتوکاتالیستی، محدوده مطلوب دمای عملیاتی بین ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. بدین صورت که در دماهای پایین و جذب محصولات ایجاد شده به دلیل برخورداری از سرعتی به مراتب کم‌تر نسبت به تخریب سطحی و جذب واکنش‌دهنده‌ها، نقش محدودکننده واکنش را ایفا می‌نماید. از سویی دیگر، در دماهای بالاتر، مرحله محدودکننده، جذب ماده آلاینده بر سطح فتوکاتالیست می‌باشد. می‌توان این فرض را در نظر گرفت که کاهش ظرفیت جذب مرتبط با مواد آلی و اکسیژن محلول در دماهای بالاتر، ثابت سرعت واکنش را کاهش داده است (ژیو^۲ و همکاران). بنابراین، به صورت کلی، گستره دمایی بهینه برای واکنش فتوکاتالیستی محدوده‌ای بین ۲۹۳ و ۳۵۳ کلوین را دربرمی‌گیرد (مهروترا^۳ و همکاران).

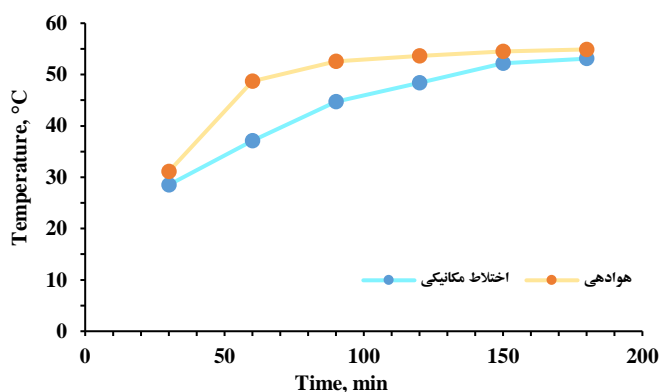
نتایج ارائه شده در جدول ۱۰ و شکل ۲۳ به مقایسه نرخ تغییرات دمایی محلول واکنش حاوی فتوکاتالیست فعال تحت تابش فرابنفش در دو حالت اختلاط مکانیکی (۵۰۰ دور در دقیقه) و هوادهی (۰.۵ لیتر بر دقیقه)، تحت حداکثر شدت تابش (۴ لامپ فلوروسنت) و خاموش بودن دستگاه گردش هوا (تمامی فن‌های تعبیه شده) می‌پردازد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود افزایش تدریجی دما در هر دو حال دارای نرخ تقریباً نزدیک به یکدیگر می‌باشد. در نهایت، اختلاط مکانیکی نسبت به هوادهی، افزایش دمای کمتری (۱.۸ درجه سانتی‌گراد) را پس از گذشت ۳ ساعت تجربه کرده است. این نتایج هم تأییدی بر لزوم تدبیر در کنترل دما در ساخت فتوراکتورها می‌باشد.

1. Soares
2. Zhou
3. Mehrotra

جدول ۱۰. تغییرات دمایی محلول واکنش حاوی فتوکاتالیست فعال تحت تابش فرابنفش در شرایط عملیاتی اختلاط

مکانیکی و هوادهی در طول بررسی اثرات ناشی از غیرفعال نمودن سیستم گردش هوا.

| Run 22 | | Run 23 | |
|--------------|----------|--------------|----------|
| زمان (دقیقه) | دما (°C) | زمان (دقیقه) | دما (°C) |
| 30 | 28.5 | 30 | 31.1 |
| 60 | 37.1 | 60 | 48.7 |
| 90 | 44.7 | 90 | 52.6 |
| 120 | 48.4 | 120 | 53.6 |
| 150 | 52.2 | 150 | 54.5 |
| 180 | 53.1 | 180 | 54.9 |



شکل ۲۳. تغییرات دمای محیط واکنش فتوکاتالیست فعال تحت تابش فرابنفش با گذشت زمان با به کارگیری دو نوع اختلاط

مکانیکی و هوادهی در طول بررسی اثرات ناشی از غیرفعال نمودن سیستم گردش هوا.

بررسی تغییرات دمایی محلول واکنش حاوی فتوکاتالیست‌های فعال نوری تحت تابش‌های فرابنفش و مرئی با اعمال شرایط عملیاتی بهینه و خاموش نمودن تمامی فن‌ها، داده‌های ارائه شده در جدول ۱۱ را در اختیار قرار داد. همان‌گونه که از نتایج مشخص می‌باشد، منبع تابش فرابنفش نسبت به منبع تابش مرئی، افزایش دمای کمتری را ایجاد نموده که از مشخصات فنی لامپ‌های تعبیه شده (اطلاعات ارائه شده در بخش ۲.۱.۲) نشأت گرفته است.

جدول ۱۱. نتایج حاصل از بررسی اثرات ناشی از غیرفعال نمودن سیستم گردش هوا بر دمای محیط واکنش فتوکاتالیست

های فعال تحت تابش فرابنفش و مرئی.

| زمان (۳ ساعت) | Run 22 | Run 24 |
|-----------------|--------|--------|
| دمای اولیه (°C) | 27.4 | 25.6 |
| دمای نهایی (°C) | 50.1 | 58.1 |

۴- نتیجه گیری پایانی

استانداردسازی فرآیندهای فتوکاتالیستی به منظور دستیابی به بهبود شرایط عملیاتی و بهینه‌سازی عملکرد این فرآیندها از اهمیتی بنیادی برخوردار است. بهبود شرایط عملیاتی، به معنای تکرارپذیری دقیق نتایج تحت شرایطی کاملاً یکسان، همواره یکی از چالش‌ها و در عین حال اهداف دور از دسترس در پژوهش‌های آکادمیک و صنعتی بوده است. تحقق این هدف، امکان ارزیابی دقیق و مقایسه‌پذیری نتایج بین مطالعات مختلف را فراهم ساخته و به توسعه فناوری‌های نوین کمک شایانی می‌نماید. فرآیندهای فتوکاتالیستی نیز از این قاعده مستثنی نبوده و در این راستا، فتوراکتورهای استاندارد نقشی غیرقابل انکار ایفا می‌کنند. بدین صورت که با فراهم آوردن امکان کنترل دقیق و هدفمند پارامترهای عملیاتی کلیدی نظیر نوع و شدت اختلاط، شدت تابش، حجم محلول واکنش و دما موجب می‌شوند که شرایط آزمایشگاهی به گونه‌ای مداوم و دقیق بازتولید شده و از هر گونه تغییر ناخواسته جلوگیری به عمل آید. بنابراین، طراحی هدفمند و توسعه فتوراکتورهای استاندارد چالشی تکنیکی بوده که نیازمند درک عمیق و جامع از واکنش‌های فتوشیمیایی دخیل و عوامل مؤثر بر آنها است. ستاپ‌های مذکور باید قادر باشند تا شرایطی را فراهم نمایند که تحت آن، مواد فتوکاتالیستی با بالاترین راندمان عملکردی ممکن عمل نمایند.

بر همین اساس، طراحی و ساخت فتوراکتور در مقاله حاضر نیز هدف گذاری اصلی خود را بر فراهم سازی زمینه‌ای جهت کنترل دقیق پارامترهای عملیاتی مؤثر بر راندمان عملکرد مواد فتوکاتالیستی بر پایه TiO_2 تحت تابش‌های فرابنفش و مرئی بنا نهاده است. این مقاله در تمامی مراحل پیشرفت کار، از همان مرحله نخست که شامل شکل‌گیری ایده اولیه و انتخاب اجزای مورد نیاز فتوراکتور بوده تا طی مراحل نظیر طراحی هدفمند و تخصصی مشخصات الکتریکی و مکانیکی آنها، تأمین مواد اولیه، تجهیزات و قطعات مورد نیاز ساخت و نهایتاً دستیابی به ستاپ فتوراکتور در مقیاس آزمایشگاهی، رویکرد کنترل و بهبود بازتولیدپذیری پارامترهای عملیاتی مؤثر در راندمان عملکرد فتوکاتالیست را سرلوحه قرار داده و با طراحی و تعبیه سیستم‌های نوین اختلاط، منبع تابشی، نگهدارنده سل‌های واکنش و کنترل کننده دما در فتوراکتور، بررسی اثرات پارامترهای عملیاتی کنترل شده توسط آنها بر راندمان عملکرد فتوکاتالیستی و ارائه گزارش، توانسته گامی موفق را به سوی استانداردسازی فرایندهای فتوکاتالیستی بردارد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از زحمات و همکاری‌های دستگاه اجرایی سفارش دهنده (اداره کل استاندارد استان کرمانشاه) و ناظر محترم طرح جناب آقای دکتر محدثی تشکر و قدردانی می‌گردد.

فهرست منابع

- Xie, Z.; Hall, J.; McCarthy, I. P.; Skitmore, M.; Shen, L., Standardization efforts: The relationship between knowledge dimensions, search processes and innovation outcomes. *Technovation* 2016, 48, 69-78.
- Black, J., The distribution of solar radiation over the earth's surface. *Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie, Serie B* 1956, 7, 165-189.
- Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today* 2009, 147 (1), 1-59.
- Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O.; Li, D.; Abe, R., What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2010, 216 (2-3), 179-182.
- Buglioni, L.; Raymenants, F.; Slattery, A.; Zondag, S. D.; Noël, T., Technological innovations in photochemistry for organic synthesis: flow chemistry, high-throughput experimentation, scale-up, and photoelectrochemistry. *Chemical Reviews* 2021, 122 (2), 2752-2906.
- Le, C. C.; Wismer, M. K.; Shi, Z.-C.; Zhang, R.; Conway, D. V.; Li, G.; Vachal, P.; Davies, I. W.; MacMillan, D. W., A general small-scale reactor to enable standardization and acceleration of photocatalytic reactions. *ACS central science* 2017, 3 (6), 647-653.
- Svejstrup, T. D.; Chatterjee, A.; Schekin, D.; Wagner, T.; Zach, J.; Johansson, M. J.; Bergonzini, G.; König, B., Effects of light intensity and reaction temperature on
- Shvydkiv, O.; Gallagher, S.; Nolan, K.; Oelgemöller, M., From conventional to microphotochemistry: Photodecarboxylation reactions involving phthalimides. *Organic letters* 2010, 12 (22), 5170-5173.
- Lee, D. S.; Sharabi, M.; Jefferson-Loveday, R.; Pickering, S. J.; Poliakoff, M.; George, M. W., Scalable continuous vortex reactor for gram to kilo scale for UV and visible photochemistry. *Organic Process Research & Development* 2020, 24 (2), 201-206.
- Ravetz, B. D.; Tay, N. E.; Joe, C. L.; Sezen-Edmonds, M.; Schmidt, M. A.; Tan, Y.; Janey, J. M.; Eastgate, M. D.; Rovis, T., Development of a platform for near-infrared photoredox catalysis. *ACS central science* 2020, 6 (11), 2053-2059.
- Corcoran, E. B.; Lévesque, F.; McMullen, J. P.; Naber, J. R., Studies Toward the Scaling of Gas-Liquid Photocycloadditions. *ChemPhotoChem* 2018, 2 (10), 931-937.
- Mills, A.; Hill, C.; Robertson, P. K., *Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2012, 237, 7-23.
- Lakshmi, S.; Renganathan, R.; Fujita, S., Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1995, 88 (2-3), 163-167.

- Xu, N.; Shi, Z.; Fan, Y.; Dong, J.; Shi, J.; Hu, M. Z.-C., Effects of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999, 38 (2), 373-379.
- Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M., Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, 39 (1), 75-90.
- Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Tanaka, S.; Asai, K., Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂. *Chemistry letters* 2003, 32 (4), 330-331.
- Yao, W.; Zhang, B.; Huang, C.; Ma, C.; Song, X.; Xu, Q., Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag₃PO₄/TiO₂ visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions. *Journal of Materials Chemistry* 2012, 22 (9), 4050-4055.
- Zhao, D.; Sheng, G.; Chen, C.; Wang, X., Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO₂ dyade structure. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 111, 303-308.
- Mowry, S.; Ogren, P. J., Kinetics of methylene blue reduction by ascorbic acid. *Journal of chemical education* 1999, 76 (7), 970.
- Baia, L.; Orbán, E.; Fodor, S.; Hampel, B.; Kedves, E. Z.; Székely, I.; Karácsonyi, É.; Réti, B.; Berki, P.; Vulpoi, A., Preparation of TiO₂/WO₃ composite photocatalysts by the adjustment of the semiconductors' surface charge. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2016, 42, 66-71.
- Kása, Z.; Dombi, A.; Hernádi, K.; Baia, L.; Magyari, K.; Pap, Z., Thiourea and Triton X-100 as shape manipulating tools or more for Bi₂WO₆ photocatalysts? *Materials Science in Semiconductor Processing* 2018, 74, 21-30.
- Mills, A.; Wang, J.; McGrady, M., Method of rapid assessment of photocatalytic activities of self-cleaning films. *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110 (37), 18324-18331.
- Mohan, R.; Kim, S.-J.; Karthikeyan, K. In Application of ZnO nanowires for the photodegradation of resazurin ۲۰۱۱, First ACIS/JNU International Conference on Computers, Networks, Systems and Industrial Engineering, IEEE: 2011; pp 45-48.
- Rochkind, M.; Pasternak, S.; Paz, Y., Using dyes for evaluating photocatalytic properties: a critical review. *Molecules* 201۱, ۱۶(۱) ۲۰, ۴
- Powell, M. J.; Dunnill, C. W.; Parkin, I. P., N-doped TiO₂ visible light photocatalyst films via a sol-gel route using TMEDA as the nitrogen source. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2014, 281, 27-34.
- Tiancun, X.; Lidun, A.; Weimin, Z.; Shishan, S.; Guoxin, X., Mechanism of sulfur poisoning on supported noble metal catalyst—The adsorption and transformation of sulfur on palladium catalysts with different supports. *Catalysis letters* 1992, 12, 287-296.

Wise, H., Mechanisms of catalyst poisoning by sulfur species. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1991; Vol. 68, pp 497-504.

Khayyat, S.; Roselin, L. S., Photocatalytic degradation of benzothiophene and dibenzothiophene using supported gold nanoparticle. *Journal of Saudi Chemical Society* 2017, 21 (3), 349-357.

Ibhadon, A. O.; Fitzpatrick, P., Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts* 2013, 3 (1), 189-218.

Faisal, M.; Ismail, A. A.; Harraz, F. A.; Bouzid, H.; Al-Sayari, S.; Al-Hajry, A., Mesoporous TiO₂ based optical sensor for highly sensitive and selective detection and preconcentration of Bi (III) ions. *Chemical Engineering Journal* 2014, 243, 509-516.

Faisal, M.; Ismail, A. A.; Harraz, F. A.; Al-Sayari, S.; El-Toni, A. M.; Al-Salami, A.; Al-Assiri, M., Fabrication of highly efficient TiO₂/C₃N₄ visible light driven photocatalysts with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Molecular Structure* 2018, 1173, 428-438.

Sun, Q.; Lv, K.; Zhang, Z.; Li, M.; Li, B., Effect of contact interface between TiO₂ and g-C₃N₄ on the photoreactivity of g-C₃N₄/TiO₂ photocatalyst: (0 0 1) vs (1 0 1) facets of TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015, 164, 420-427.

Zhu, Y.-P.; Li, M.; Liu, Y.-L.; Ren, T.-Z.; Yuan, Z.-Y., Carbon-doped ZnO hybridized homogeneously with graphitic carbon nitride nanocomposites for photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014, 118 (20), 10963-10971.

Shan, W.; Hu, Y.; Bai, Z.; Zheng, M.; Wei, C., In situ preparation of g-C₃N₄/bismuth-based oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 2016, 188, 1-12.

Yu ShuYan, Y. S.; Wang YiNing, W. Y.; Sun FaQian, S. F.; Wang Rong, W. R.; Zhou Yan, Z. Y., Novel mpg-C₃N₄/TiO₂ nanocomposite photocatalytic membrane reactor for sulfamethoxazole photodegradation. 2018.

Li, H.; Wu, X.; Yin, S.; Katsumata, K.; Wang, Y., Effect of rutile TiO₂ on the photocatalytic performance of g-C₃N₄/brookite-TiO₂-xNy photocatalyst for NO decomposition. *Applied Surface Science* 2017, 392, 531-539.

Stylidi, M.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E., Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 40 (4), 271-286.

Krishnan, T.; Mansor, W. S. W., Photocatalytic degradation of dyes by TiO₂ process in batch photoreactor. *Lett. Appl. NanoBioSci* 2020, 9, 1502-1512.

Pirgholi-Givi, G.; Farjami-Shayesteh, S.; Azizian-Kalandaragh, Y., The influence of irradiation intensity and stirring rate on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanostructures prepared by the microwave-assisted method for photodegradation of MB from water. *Physica B: Condensed Matter* 20. ۴۱۱۸۸۶, ۵۱۸, ۲۰.

Baran, W.; Adamek, E.; Makowski, A., The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO₂ aqueous suspension. *Chemical Engineering Journal* 2008, 145 (2), 242-248.

- Bahrudin, N.; Nawi, M.; Zainal, Z., Insight into the synergistic photocatalytic-adsorptive removal of methyl orange dye using TiO₂/chitosan based photocatalyst. *International journal of biological macromolecules* 2020, 165, 2462-2474.
- Pekakis, P. A.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D., Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Water research* 2006, 40 (6), 1276-1286.
- Arias, F.; Ortiz, E.; López-Vásquez, A.; Colina-Márquez, J.; Machuca, F., Photocatalytic decolorization of methylene blue with two photoreactors. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 2008, 11 (1), 33-41.
- Tang, C.; Chen, V., The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Research* 2004, 38 (11), 2775-2781.
- Nawawi, W. I.; Zaharudin, R.; Zuliahani, A.; Shukri, D. S.; Azis, T. F.; Razali, Z., Immobilized TiO₂-polyethylene glycol: effects of aeration and pH of methylene blue dye. *Applied Sciences* 2017, 7 (5), 508.
- Akpan, U. G.; Hameed, B. H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of hazardous materials* 2009, 170 (2-3), 520-529.
- Fathinia, M.; Khataee, A.; Zarei, M.; Aber, S., Comparative photocatalytic degradation of two dyes on immobilized TiO₂ nanoparticles: effect of dye molecular structure and response surface approach. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2010, 333 (1-2), 73-84.
- Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 49 (1), 1-14.
- Habibi, M. H.; Hassanzadeh, A.; Mahdavi, S., The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2005, 172 (1), 89-96.
- Sridharan, K.; Jang, E.; Park, T. J., Novel visible light active graphitic C₃N₄-TiO₂ composite photocatalyst: synergistic synthesis, growth and photocatalytic treatment of hazardous pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental* 2013, 142, 718-728.
- Mohini, R.; Lakshminarasimhan, N., Coupled semiconductor nanocomposite g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced visible light photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin* 2016, 76, 370-375.
- Lu, Z.; Zeng, L.; Song, W.; Qin, Z.; Zeng, D.; Xie, C., In situ synthesis of C-TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from effective interfacial charge transfer. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017, 202, 489-499.
- Wang, X.-j.; Yang, W.-y.; Li, F.-t.; Xue, Y.-b.; Liu, R.-h.; Hao, Y.-j., In situ microwave-assisted synthesis of porous N-TiO₂/g-C₃N₄ heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52 (48), 17140-17150.
- Soares, E. T.; Lansarin, M. A.; Moro, C. C., A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 2007, 24, 29-36.

Zhou, S.; Ray, A. K., Kinetic studies for photocatalytic degradation of Eosin B on a thin film of titanium dioxide. *Industrial & engineering chemistry research* 2003, 42 (24), 6020-6033.

Mehrotra, K.; Yablonsky, G. S.; Ray, A. K., Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. *Chemosphere* 2005, 60 (10), 1427-1436.