

بررسی سینتیک حذف پارانیتروفنل توسط فرایند UV/S₂O₈²⁻ در یک فتوراکتور جریان پیوسته آنولار

محمدعلی بهنژادی*، سید حامد ظفری غازانی

تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تبریز، گروه شیمی

چکیده: در این کار پژوهشی از یک فتوراکتور پیوسته آنولار مجهز به یک لامپ UV-C در مرکز فتوراکتور با طول موج نشری 254 nm، برای حذف یک آلاینده مدل (پارانیتروفنل) با استفاده از فرایند UV/S₂O₈²⁻ استفاده شده است. در این پژوهش، برای اولین بار یک معادله سینتیکی جامع برای فرایند UV/S₂O₈²⁻ ارائه شده است. ثابت سرعت واقعی واکنش رادیکال‌های SO₄^{•-} با مولکول‌های پارانیتروفنل با مدل‌سازی سینتیکی برابر با $1/1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ به دست آمده است. مدل به دست آمده از نتیجه‌های بررسی سینتیک فرایند بر مبنای مکانیسم داده شده، به خوبی می‌تواند غلظت پارانیتروفنل را در این فرایند در شرایط عملیاتی گوناگون همچون غلظت اکسیدکننده، شدت جریان حجمی سیال و طول فتوراکتور پیوسته تعیین کند.

واژه‌های کلیدی: مدل‌سازی سینتیکی، UV/S₂O₈²⁻، فتوراکتور جریان پیوسته آنولار، پارانیتروفنل.

KEY WORDS: Kinetic modeling, UV/S₂O₈²⁻, Annular continuous photoreactor, p-Nitrophenol.

مقدمه

در دهه اخیر پژوهشگران متعددی فعالیت خود را بر روی دسته‌ای از روش‌های اکسیداسیون با عنوان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته متمرکز نموده‌اند. ویژگی عمده این فرایندها این است که در دما و فشار محیط قابل انجام هستند. اگر چه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به روش‌های بسیاری تقسیم می‌شوند ولی ویژگی یکسان همه آنها تولید رادیکال‌های بسیار قوی هیدروکسیل می‌باشد که با ثابت سرعت بالا به ترکیب‌های آلی حمله نموده و آنها را تخریب می‌نمایند [۲]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به سه دسته فرایندهای اکسیداسیونی، فتواکسیداسیونی و فتوکاتالیستی تقسیم‌بندی می‌شوند. در فرایندهای فتواکسیداسیونی از ترکیب پرتو فرابنفش با یک اکسیدکننده مانند H₂O₂ و یا O₃ استفاده می‌شود و در فرایندهای فتوکاتالیستی از ترکیب پرتو فرابنفش و

پساب‌های صنعتی اغلب دارای ترکیب‌های آلی سمی هستند. حذف این ترکیب‌ها ممکن است پرهزینه و یا مشکل باشد، به‌ویژه اگر بخواهیم مقدار این مواد را به غلظت‌های خیلی کم کاهش دهیم. روش‌های متداول برای حذف باقی‌مانده ترکیب‌های آلی موجود در آب، هوادهی و جذب سطحی توسط کربن فعال است. هوادهی فقط برای ترکیب‌های فرار مفید بوده و جذب سطحی نیز بر روی برخی از ترکیب‌های آلی بی‌تأثیر می‌باشد. برخی از فرایندهای تصفیه مانند انعقاد و لخته‌سازی و حتی الکتروانعقاد نیز فقط محل آلاینده را عوض کرده آن را از فاز مایع به فاز جامد منتقل نموده و پساب جامدی را ایجاد می‌نمایند که به نوبه خود مشکل‌های بسیاری را دربر دارد [۱]. به‌طور کلی این فرایندها قادر به تخریب و نابودی آلاینده‌های محیط زیست نمی‌باشند.

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: behnejady@iaut.ac.ir

در مقایسه با سایر اکسیدکننده‌ها همچون هیدروژن پراکسید و ازون بسیار ارزان‌تر است [۸-۱۰].

پارانیتروفنل یکی از مشتق‌های فنل می‌باشد. این ترکیب دارای رنگ زرد بوده و به صورت پودر یافت می‌باشد. قابلیت حل شدن این ماده در آب شایان توجه بوده و محلولی با رنگ زرد تولید می‌نماید. نیتروفنل‌ها از آلاینده‌های مقاوم هستند که می‌توانند در پساب‌ها وجود داشته باشند. به‌ویژه پارانیتروفنل و مشتق‌های آن که در فرایند تولید آفت‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و رنگ‌های سنتزی مورد مصرف دارند در فرایند تولید وارد پساب‌ها می‌شوند. این آلاینده‌ها سمی و سرطان‌زا هستند و برای محیط زیست و سلامت انسان‌ها بسیار مضر هستند [۵].

در این مقاله کارائی فرایند فتواکسیداسیونی $UV/S_2O_8^{2-}$ در حذف پارانیتروفنل (PNP) به عنوان یک نمونه از آلاینده‌های آروماتیک در یک فتوراکتور آنولار پیوسته بررسی شده و برای اولین بار معادله‌های سینتیکی برای این فرایند به دست خواهد آمد. دقت معادله‌های به دست آمده در تخمین غلظت PNP در شرایط گوناگون در فتوراکتور آنولار پیوسته مورد ارزیابی قرار گرفته و همچنین ثابت سرعت واقعی واکنش رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ با PNP نیز به دست خواهد آمد.

بخش تجربی

شرح ساختار فتوراکتور مورد استفاده

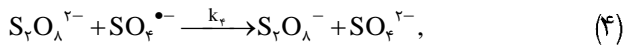
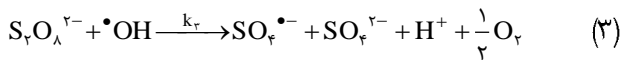
تصویر واقعی فتوراکتور آنولار پیوسته با تابش نور از مرکز در شکل ۱ نشان داده شده است. این فتوراکتور از یک راکتور از جنس پیرکس با قطر داخلی ۷۰ میلی‌متر و ضخامت ۲/۵ میلی‌متر و به ارتفاع ۸۰ سانتیمتر که در فواصل ۲۰ سانتیمتر از آن سه محل نمونه‌برداری تعبیه شده تشکیل شده است. در مرکز فتوراکتور یک لامپ UV-C، ۳۰ W با طول موج نشری ۲۵۴ نانومتر (فلیپس) در داخل یک لوله کوارتز به قطر داخلی ۳۰ میلی‌متر و ضخامت ۲/۵ میلی‌متر قرار گرفته است. به منظور تزریق محلول از یک پمپ پریستالتیک با شدت قابل تنظیم استفاده می‌شود. جریان دارای آلاینده از ورودی فتوراکتور در پایین آن وارد شده و از آخرین خروجی که در بالای فتوراکتور تعبیه شده خارج می‌شود.

روش کار

در هر آزمایش ۲۰۰۰ میلی‌لیتر از محلول PNP (مرک) با غلظت اولیه ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر و پتاسیم پراکسی‌دی‌سولفات (مرک)

یک فتوکاتالیزور نیمه رسانا مانند TiO_2 ، ZnO استفاده می‌شود [۳]. در بین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون فتوشیمیایی با استفاده از پرتو UV در حضور H_2O_2 یک روش خوش آتیه‌ای است که برای حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی می‌تواند بسیار مؤثر باشد. از ۱۹۶۰ میلادی به بعد گزارش‌هایی راجع به توانایی اکسیدکنندگی سیستم UV/H_2O_2 منتشر شده و در طول دهه گذشته، به عنوان یک فناوری نو توجه گسترده‌ای نسبت به این فرایند شده است. به‌طوری که برای بیشتر ترکیب‌های آلی مورد بررسی قرار گرفته است [۴، ۵]. مدل‌های بسیاری برای توصیف سینتیک فرایند UV/H_2O_2 در دهه گذشته ارائه شده است. مدل‌های سینتیکی براساس واکنش‌های شیمیائی و فتوشیمیایی معلوم و شناخته شده و با در نظر گرفتن تقریب حالت پایا برای گونه‌های حدواسط ارائه شده است. در یک دسته از این مدل‌ها از واکنش بین رادیکال‌های هیدروکسیل و آب اکسیژنه چشم‌پوشی می‌شود در این صورت ثابت سرعت ظاهری به دست آمده تابعی از غلظت اولیه آلاینده بود [۴]. همچنین در صورتی که از اثر غلظت اولیه آلاینده در برابر غلظت بالای اکسیدکننده چشم‌پوشی شود رابطه سرعت به دست آمده تابعی از غلظت اولیه اکسیدکننده خواهد بود [۶]. در سال ۲۰۰۶ میلادی یک معادله سینتیکی جامع برای حذف یک آلاینده آلی توسط فرایند UV/H_2O_2 در یک فتوراکتور لوله‌ای ارائه شد. در این کار با در نظر گرفتن حالت پایا برای گونه‌های فعال معادله‌های سینتیکی جامعی برای غلظت آلاینده و همچنین اکسیدکننده به دست آمد. معادله‌های به دست آمده دقت خوبی در تخمین غلظت آلاینده در شرایط گوناگون عملیاتی از خود نشان دادند [۷].

در سال‌های اخیر توجه زیادی به جایگزین نمودن سایر اکسیدکننده‌ها به جای هیدروژن پراکسید صورت گرفته است. پراکسی‌دی‌سولفات یک گزینه مناسب برای این منظور است، این ترکیب یک اکسیدکننده قوی بوده و کاربرد زیادی در صنعت نفت همچون تصفیه روغن‌های هیدرولیک و همچنین به عنوان آغازگر واکنش دارد. این ترکیب با توجه به ماهیت اکسیدکنندگی آن می‌تواند در تخریب ترکیب‌های آلی نیز مورد استفاده قرار گیرد ولی از آنجایی که واکنش پراکسی‌دی‌سولفات در دمای معمولی کند می‌باشد روش‌های گرمایی و فتوشیمیایی برای تبدیل $S_2O_8^{2-}$ به $SO_4^{\bullet-}$ و افزایش سرعت واکنش پیشنهاد شده است. روش گرمایی نیاز به دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس دارد بنابراین روش فتوشیمیایی نسبت به روش گرمایی کاربردی‌تر می‌باشد. پتاسیم پراکسی‌دی‌سولفات



$$k_f = 5/5 \times 10^5 M^{-1}s^{-1} [9]$$



در این معادله‌ها Int. و P به ترتیب بیانگر حدواسط‌های تولیدی و فرآورده‌های نهایی معدنی‌سازی می‌باشند. با توجه به معادله‌های سینتیکی (۱) تا (۶)، سرعت حذف PNP را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$-r_{PNP} = \frac{-d[PNP]}{dt} = k_d [SO_4^{\bullet-}][PNP] \quad (7)$$

روابط سینتیکی به‌دست آمده از این معادله‌ها برای رادیکال‌های SO₄^{•-} و •OH عبارتند از:

$$\frac{d[SO_4^{\bullet-}]}{dt} = r_1 k_1 [S_2O_8^{2-}] - k_2 [SO_4^{\bullet-}] + \quad (8)$$

$$k_3 [S_2O_8^{2-}][\bullet OH] - k_4 [S_2O_8^{2-}][SO_4^{\bullet-}] - k_5 [SO_4^{\bullet-}][PNP] - k_6 [SO_4^{\bullet-}][Int.]$$

$$\frac{d[\bullet OH]}{dt} = k_1 [SO_4^{\bullet-}] - k_2 [S_2O_8^{2-}][\bullet OH] \quad (9)$$

با در نظر گرفتن تقریب حالت پایا برای غلظت رادیکال‌های SO₄^{•-} و •OH، غلظت رادیکال‌های •OH به‌صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$[\bullet OH] = \frac{k_1 [SO_4^{\bullet-}]}{k_2 [S_2O_8^{2-}]} \quad (10)$$

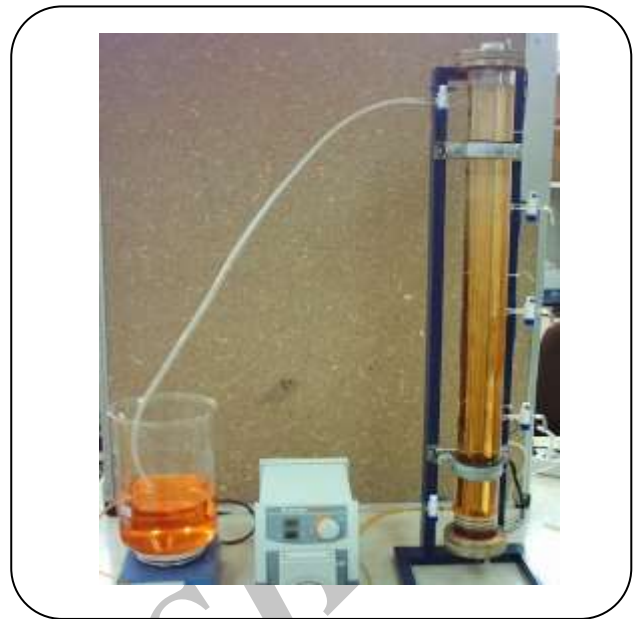
با در نظر گرفتن معادله ۱۰، برای رادیکال‌های SO₄^{•-} خواهیم داشت:

$$[SO_4^{\bullet-}] = \frac{r_1 k_1 [S_2O_8^{2-}]}{k_2 [S_2O_8^{2-}] + k_5 [PNP] + k_6 [Int.]} \quad (11)$$

برای مراحل اولیه فرایند خواهیم داشت:

$$[PNP]_0 \cong [PNP] + [Int.] \quad (12)$$

از معادله‌های (۱۱) و (۱۲)، می‌توان غلظت رادیکال‌های SO₄^{•-} را به‌صورت زیر نوشت:



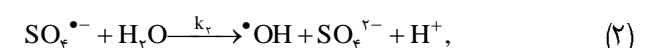
شکل ۱- فتوراکتور آنولار پیوسته.

با غلظت‌های مشخص تهیه و به یک بشر پیرکس منتقل می‌شود. بشر بر روی یک به‌هم‌زن مغناطیسی (ایکا) قرار گرفته و در طول آزمایش به‌طور کامل هم زده می‌شود. محلول توسط پمپ پرستالتیک (هایدولف) به فتوراکتور آنولار پیوسته تزریق شده و در خروجی‌های معین، ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه جمع‌آوری شده و توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis (التروسپک) و با استفاده از نمودار کالیبراسیون تهیه شده غلظت باقیمانده PNP اندازه‌گیری می‌شود. به منظور اندازه‌گیری شدت تابش نور فرابنفش از دستگاه اندازه‌گیری شدت تابش نور (لی‌بولد) استفاده شده است. شدت تابش در سطح لوله کوارتز برابر با ۴۲ وات بر متر مربع می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

مدل‌سازی سینتیکی نتایج فتوراکتور لوله‌ای

به منظور مدل‌سازی سینتیک حذف PNP توسط فرایند UV/S₂O₈²⁻ در فتوراکتور لوله‌ای، ابتدا باید مکانیسمی فرض شود. در این کار مکانیسمی به‌صورت زیر برای این فرایند در نظر گرفته شده است:



$$k_2 = 5.0 \times 10^9 [9]$$

معادله‌ی زیر با جایگذاری معادله‌های (۱۰) و (۱۵) در معادله (۲۰) به‌دست می‌آید:

$$\frac{d[S_rO_{\lambda}^{r-}]}{dt} = \frac{-\nu k_1 k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}]^2 - k_1 k_{\delta} [S_rO_{\lambda}^{r-}] [PNP]_0 - \nu k_1 k_r [S_rO_{\lambda}^{r-}]}{k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}] + k_{\delta} [PNP]_0} \quad (21)$$

با توجه به مقدارهای ثابت‌ها در معادله (۲۱)، می‌توان از جمله در مقایسه با سایر جمله‌ها چشم‌پوشی نمود. برای یک راکتور لوله‌ای معادله طراحی به‌صورت زیر می‌باشد [۱۱]:

$$\frac{-d[PNP]}{dV} = \frac{-r_{PNP}}{v_0} \quad (22)$$

$$V = \frac{\pi}{4} (d_i^2 - d_o^2) L \quad (23)$$

و

$$-r_{PNP} = \frac{-d[PNP]}{dt} \quad (24)$$

با جای‌گذاری معادله‌های (۲۳) و (۲۴) در معادله (۲۲) معادله زیر به‌دست می‌آید:

$$\frac{-d[PNP]}{dL} = \left(\frac{\pi}{4} \frac{(d_i^2 - d_o^2)}{v_0} \right) \left(\frac{-d[PNP]}{dt} \right) \quad (25)$$

سرانجام با جای‌گذاری معادله‌های (۱۶) و (۲۱) در معادله (۲۵) خواهیم داشت:

$$\frac{-d[PNP]}{dL} = \left(\frac{\pi}{4} \frac{(d_i^2 - d_o^2)}{v_0} \right) \left(\frac{\nu k_1 k_{\delta} [S_rO_{\lambda}^{r-}]}{k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}] + k_{\delta} [PNP]_0} \right) [PNP] \quad (26)$$

و

$$\frac{-d[H_rO_r]}{dL} = \left(\frac{\pi}{4} \frac{(d_i^2 - d_o^2)}{v_0} \right) \left(\frac{\nu k_1 k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}]^2 + k_1 k_{\delta} [S_rO_{\lambda}^{r-}] [PNP]_0}{k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}] + k_{\delta} [PNP]_0} \right) \quad (27)$$

$$\left(\frac{\nu k_1 k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}]^2 + k_1 k_{\delta} [S_rO_{\lambda}^{r-}] [PNP]_0}{k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}] + k_{\delta} [PNP]_0} \right)$$

$$[SO_r^{\bullet-}] = \frac{\nu k_1 [S_rO_{\lambda}^{r-}]}{k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}] + k_{\delta} [PNP]_0 + (k_f - k_{\delta}) [Int.]} \quad (13)$$

از آنجایی که اختلاف چشمگیری بین k_f و k_{δ} وجود ندارد، همچنین غلظت ترکیب‌های حدواسط در قیاس با غلظت اولیه اکسیدکننده و همچنین غلظت اولیه PNP ناچیز است، بنابراین می‌توان نوشت:

$$k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}] + k_{\delta} [PNP]_0 \gg (k_f - k_{\delta}) [Int.] \quad (14)$$

سرانجام خواهیم داشت:

$$[SO_r^{\bullet-}] = \frac{\nu k_1 [S_rO_{\lambda}^{r-}]}{k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}] + k_{\delta} [PNP]_0} \quad (15)$$

با جای‌گذاری معادله ۱۵ در معادله ۷ خواهیم داشت:

$$\frac{-d[PNP]}{dt} = \frac{\nu k_1 k_{\delta} [S_rO_{\lambda}^{r-}]}{k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}] + k_{\delta} [PNP]_0} [PNP] \quad (16)$$

سینتیک حذف بسیاری از ترکیب‌های آلی در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از درجه اول ظاهری پیروی می‌کند:

$$\frac{d[PNP]}{dt} = k_{ap} [PNP] \quad (17)$$

با مقایسه معادله‌های ۱۶ و ۱۷ خواهیم داشت:

$$k_{ap} = \frac{\nu k_1 k_{\delta} [S_rO_{\lambda}^{r-}]}{k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}] + k_{\delta} [PNP]_0} \quad (18)$$

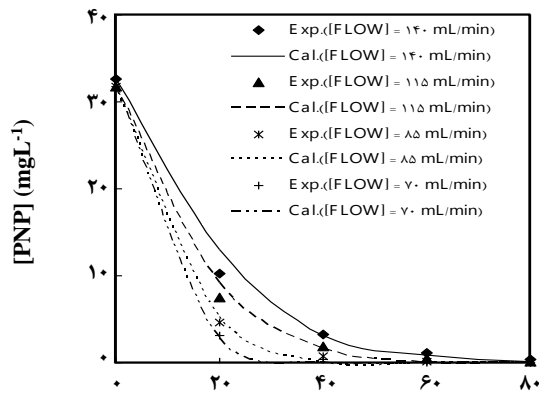
معادله (۱۸) را می‌توان با استفاده از داده‌های تجربی آزموود و پارامترهای مورد نظر را با خطی‌سازی این معادله به‌دست آورد:

$$\frac{1}{k_{ap}} = \frac{k_f}{\nu k_1 k_{\delta}} + \frac{1}{\nu k_1} \frac{[PNP]_0}{[S_rO_{\lambda}^{r-}]} \quad (19)$$

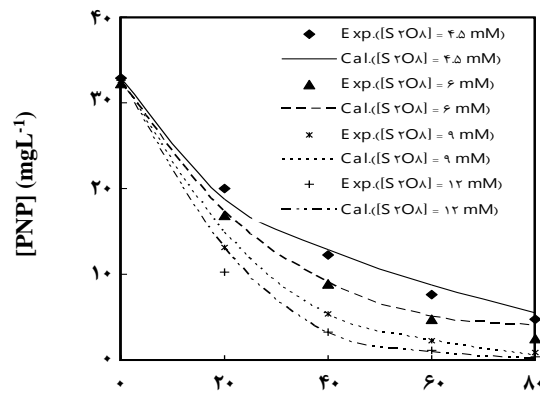
از شیب نمودار $\frac{1}{k_{ap}}$ بر حسب $\frac{[PNP]_0}{[S_rO_{\lambda}^{r-}]}$ مقدار k_1 و از عرض از مبدا آن مقدار k_{δ} به‌دست می‌آید. مقدارهای k_1 و k_{δ} برای حذف PNP در فتوراکتور لوله‌ای به ترتیب عبارتند از 0.035 min^{-1} و $1.05 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. مقدار k_{δ} در واقع بیانگر مقدار ثابت سرعت واقعی واکنش مابین رادیکال‌های $SO_r^{\bullet-}$ با مولکول‌های PNP می‌باشد.

معادله سینتیکی مترادف برای $S_rO_{\lambda}^{r-}$ به‌صورت زیر می‌باشد:

$$\frac{d[S_rO_{\lambda}^{r-}]}{dt} = -k_1 [S_rO_{\lambda}^{r-}] - k_r [S_rO_{\lambda}^{r-}] [^{\bullet}OH] - \frac{\nu k_1 [S_rO_{\lambda}^{r-}] [SO_r^{\bullet-}]}{k_f [S_rO_{\lambda}^{r-}] + k_{\delta} [PNP]_0} \quad (20)$$



طول فتوراکتور (cm)



طول فتوراکتور (cm)

شکل ۲- مقایسه بین مقدارهای محاسباتی و تجربی غلظت PNP در فتوراکتور لوله‌ای به دست آمده از حل همزمان معادله‌های سینتیکی در غلظت‌های گوناگون اولیه از اکسیدکننده و همچنین در شدت جریان‌های گوناگون.

زمان اقامت PNP در فتوراکتور در شدت جریان‌های پایین می‌باشد. به عبارت دیگر در شدت جریان‌های پایین، مولکول‌های PNP مدت زمان بیشتری فرصت خواهند داشت با گونه‌های فعال تولید شده در راکتور واکنش داده و حذف مناسبی در طول کمتری از فتوراکتور صورت گیرد.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ کارایی چشمگیری در حذف PNP در فتوراکتور پیوسته آنولار مجهز به لامپ UV-C با طول موج نشری ۲۵۴ nm دارد. معادله سینتیکی ارائه شده با تکیه بر مکانیسم پیشنهادی توانایی مناسبی در پوشش داده‌های تجربی در شرایط عملیاتی گوناگون همچون غلظت اکسیدکننده، شدت جریان حجمی سیال و طول فتوراکتور دارد. ثابت سرعت واقعی واکنش رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ با مولکول‌های پارانیتروفنل با مدل‌سازی سینتیکی برابر با $1.1 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$ به دست می‌آید.

ارزیابی مدل سینتیکی در تخمین غلظت PNP در شرایط مختلف در فتوراکتور لوله‌ای

با جای‌گذاری مقادیر ثابت‌ها در معادله‌های سینتیکی (۲۶) و (۲۷) غلظت PNP در طول‌های مختلف از فتوراکتور لوله‌ای برای غلظت‌های اولیه مختلف از اکسیدکننده و همچنین برای شدت جریان‌های حجمی مختلف از حل همزمان این معادله‌ها قابل دستیابی است. یک مقایسه بین مقادیر تجربی و محاسباتی (به دست آمده از حل معادله‌های (۲۶) و (۲۷)) در حذف PNP به وسیله فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ در فتوراکتور لوله‌ای با جریان پیوسته در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابقت خوب مقدارهای تجربی و محاسباتی در بیشتر موارد مکانیسم پیشنهادی، فرضیه‌های انجام شده و همچنین معادله‌های سینتیکی را تأیید می‌کند.

نتایج داده شده در شکل ۲ به خوبی نشان می‌دهد که افزایش غلظت $S_2O_8^{2-}$ از ۴/۵ تا ۱۲ میلی مولار به طور چشمگیری باعث کاهش غلظت PNP در خروجی نهایی فتوراکتور به کمترین مقدار خود شده است. این مسئله ناشی از افزایش غلظت رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ و OH^{\bullet} به عنوان گونه‌های فعال اکسیدکننده در غلظت‌های بالای $S_2O_8^{2-}$ و مطابق با مکانیسم ارائه شده در معادله‌های (۱) تا (۶) می‌باشد.

نتیجه‌های تغییر شدت جریان نیز در این شکل به خوبی بیانگر این مطلب است که کاهش دبی جریان از ۱۴۰ به ۷۰ میلی لیتر بر دقیقه باعث شده است مقدار غلظت PNP در خروجی دوم فتوراکتور (۴۰ سانتیمتر) به کمترین مقدار خود برسد. این مسئله ناشی از افزایش

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۳/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۵

مراجع

- [1] Hao O.J., Kim H., Chiang P.-C., Decolorization of Wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **30**: 449-505 (2000).
- [2] Behnajady M.A., Modirshahla N., Daneshvar N., Rabbani M., Photocatalytic Degradation of an Azo Dye in a Tubular Continuous-Flow Photoreactor with Immobilized TiO₂ on Glass Plates, *Chemical Engineering Journal*, **127**: 167-176 (2007).
- [3] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical Processes for Water Treatment, *Chemical Reviews*, **93**: 671-698 (1993).
- [4] Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in Aqueous Solutions by UV/H₂O₂: Influence of Operational Parameters, *Chemosphere*, **55**: 129-134 (2004).
- [5] Daneshvar N., Behnajady M.A., Zorriyeh Asghar Y., Photooxidative Degradation of 4-Nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ Process: Influence of Operational Parameters and Reaction Mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, **139**: 275-279 (2007).
- [6] Mazellier P., Rachel A., Mambo V., Kinetics of Benzenesulfonates Elimination by UV and UV/H₂O₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163**: 389-393 (2004).
- [7] Behnajady M.A., Modirshahla N., Evaluation of Electrical Energy per Order (E_{EO}) with Kinetic Modeling on Photooxidative Degradation of C.I. Acid Orange 7 in a Tubular Continuous-Flow Photoreactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45**: 553-557 (2006).
- [8] Lin C.-C., Lee L.-T., Hsu L.-J., Performance of UV/S₂O₈²⁻ Process in Degrading Polyvinyl Alcohol in Aqueous Solutions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **252**: 1-7 (2013).
- [9] Hori H., Yamamoto A., Hayakawa E., Taniyasu S., Yamashita N., Kutsuna S., Kiatagawa H., Arakawa R., Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorocarboxylic Acids by Use of Persulfate as a Photochemical Oxidant, *Environmental Science and Technology*, **39**: 2383-2388 (2005).
- [10] Salari D., Daneshvar N., Niaei A., Aber S., Rasoulifard M.H., The Photo-oxidative Destruction of C.I. Basic Yellow 2 Using UV/S₂O₈²⁻ Process in an Annular Photoreactor, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **43**: 657-663 (2008).
- [11] Levenspiel O., "Chemical Reaction Engineering", John Wiley, N.Y. (1972).