

مقایسه کارایی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در حذف رنگزای اسید قرمز ۱۴ از محلول‌های آبی

پویان خوشبخت^۱، حسین گنجی دوست^۲، بینا آیتی^۳

پذیرش ۹۲/۸/۳۰

(دریافت ۹۲/۲/۱۸)

چکیده

در این پژوهش قابلیت سه فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/TiO_2 ، UV/H_2O_2 و UV/O_3 در حذف رنگزای اسید قرمز ۱۴ که یکی از پر مصرف‌ترین رنگزاهای صنایع نساجی است، در محیط آبی بررسی شد. در فرایند UV/TiO_2 بیش از ۹۰ درصد رنگزا با غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر در شرایط بهینه با pH برابر ۳، در مدت زمان ۳۰ دقیقه، توسط ۰/۴ گرم در لیتر دی‌اکسید تیتانیوم و شدت تابش UV ۳۰ وات حذف شد. همچنین در فرایند UV/O_3 در شرایط بهینه با pH برابر ۹، زمان ماند ۱۵ دقیقه، غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزا و غلظت ازن ورودی ۰/۹ گرم بر ساعت و شدت تابش UV ۳۰ وات، بیش از ۹۰ درصد حذف شد. در فرایند UV/H_2O_2 نیز در شرایط بهینه با pH برابر ۳، زمان ماند ۱۶۰ دقیقه، غلظت ۷۵ میلی‌گرم در لیتر رنگزا و ۸ میلی‌مولار پراکسید هیدروژن و شدت تابش UV ۹۰ وات، بیش از ۹۰ درصد تصفیه شد. با توجه به نتایج حاصل، دو فرایند UV/H_2O_2 و UV/O_3 روش‌های مؤثری در رنگبری از فاضلاب هستند؛ اما فرایند UV/O_3 فرایندی پر هزینه و نیازمند تجهیزات خاص است. فرایند UV/TiO_2 در حذف COD مؤثر نیست و نانو ذرات باید توسط سانتریفوژ یا ته‌نشینی از فاضلاب جدا شوند تا مشکلات بعدی به‌وجود نیاید. در نتیجه فرایند UV/H_2O_2 با توجه به کاهش مؤثر رنگزا و COD در مدت زمان کوتاه و همچنین راهبری آسان، به‌عنوان فرایند مناسب‌تر در تصفیه فاضلاب صنایع نساجی توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، pH، COD، غلظت اکسیدان، رنگ اسید قرمز ۱۴

Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Removing Acid Red 14 Dye from Aqueous Solutions

P. Khoshbakht¹, H. Ganjidoost², B. Ayati³

(Received May 8, 2013)

Accepted Nov. 21, 2013)

Abstract:

In this article, the degradation efficiencies of UV/TiO_2 , UV/H_2O_2 , and UV/O_3 processes are compared in the removal of Acid Red 14 which is the most commonly used dye in the textile industry. Results show UV/TiO_2 recorded a degradation efficiency of above 90% in 30 minutes (pH=3, [Dye]=40mg/L, [TiO₂]=400mg/L), UV/H_2O_2 degraded 75mg/L of dye (a degradation efficiency of more than 90%) in 160 minutes, and the efficiency of UV/O_3 was above 95% in only 15 minutes using an ozone concentration of 0.9gr/h ([Dye]=250mg/L, pH=9). Judging on their high efficiencies, the use of these processes is recommended for the treatment of textile effluents. It may be noted, however, that the two processes of UV/H_2O_2 and UV/O_3 are effective in both dye degradation and COD removal, but UV/O_3 is costly and needs especial equipment. UV/TiO_2 is not effective in COD removal and requires the post-treatment separation of nano-particles (using a centrifuge or sedimentation process). Thus, the UV/H_2O_2 process seems to be the easiest and most effective process in the treatment of textile effluent due to its simplicity and effective COD removal in a short time.

Keywords: AOP, pH, COD, Oxidant Concentration, Acid Red 14.

1. MSc Student of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
2. Prof. of Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran (Corresponding Author) (+98 21) 82883332 h-ganji@modares.ac.ir
3. Assoc. Prof. of Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۲- استادیار، گروه مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۳۲ (۰۲۱) h-ganji@modares.ac.ir
- ۳- دانشیار، گروه مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

مواد رنگزای آزو از لحاظ تجاری مهم ترین طبقه مواد رنگزا هستند که تقریباً بیش از ۵۰ درصد رنگزاهای تولیدی در جهان را تشکیل می دهند. مشخص ترین ویژگی این رنگها داشتن یک یا چند پیوند (-N≡N-) است که بین دو قسمت آلی رنگ، به عنوان پل عمل می کنند. این رنگزها در مراحل مختلف نساجی وارد پساب صنعت می شوند و تخلیه بدون تصفیه آنها به محیط های آبی پذیرنده، علاوه بر ورود ترکیبات سرطانزای سخت تجزیه پذیر، منجر به بروز مشکلاتی مانند کاهش عمل فتوسنتز و در نتیجه پایین آمدن اکسیژن محلول در آب می شود. باید توجه داشت که استاندارد مجاز تخلیه پساب رنگی به آب های سطحی میزان ۳۰۰ TCU است. با توجه به حجم بالای پساب تولیدی از مراحل مختلف رنگرزی و چاپ منسوجات که ساختار شیمیایی مقاوم در برابر فرایندهای مرسوم تصفیه شامل روش های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی دارند و یا دارای راندمان حذف پایین هستند، باید از روش های اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه این گونه پسابها استفاده شود. در روش های اکسیداسیون پیشرفته که شامل فرایندهای شیمیایی، فتوشیمیایی و فتوکاتالیزوری هستند، رادیکال هیدروکسیل تولید شده به عنوان یک اکسنده بسیار قوی و گزینش ناپذیر عمل می کند و بسیاری از ترکیبات آلی به خصوص انواع غیر اشباع را اکسید می کند. سه نمونه کارآمد و پرکاربرد از این نوع فرایندها، سیستم های UV/TiO_2 ، UV/H_2O_2 و UV/O_3 هستند.

دی اکسید تیتانیم به دلیل قیمت پایین، عدم نیاز به انرژی بالا، بازدهی بالا و عدم ایجاد آلودگی از مشهورترین فتوکاتالیست ها است و کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف حفظ محیط زیست دارد. این ترکیب به صورت نانو پودر و لایه نازک می تواند در انواع راکتورهای شیمیایی به انجام واکنش کمک کند. پس از جذب اشعه ماورابنفش به وسیله این ذرات، الکترون های آنها برانگیخته و از مدار خود خارج می شوند که نتیجه آن، بر جای گذاشتن حفره هایی است که قابلیت اکسید کنندگی بسیار بالایی دارند. در عین حال الکترون ها نیز که خاصیت احیا کنندگی قوی دارند، پس از تماس با آب، رادیکال های آزاد اکسیژنی - هیدرواکسیدی ایجاد می کنند. این رادیکال ها خاصیت اکسید کنندگی بالایی دارند و می توانند مواد آلاینده را به مواد بی خطر مانند آب و دی اکسید کربن تجزیه کنند [۱]. مطالعات انجام شده ژانگ و همکاران توسط فرایند UV/TiO_2 روی رنگزای اسید نارنجی ۷ نشان داد که در مدت زمان ۲۰ دقیقه با میزان ۰/۴ گرم در لیتر TiO_2 ، میزان ۰/۰۸۶ میلی مولار از رنگزا بیش از ۹۵

درصد رنگبری می شود [۲]. همچنین طبق پژوهش مون و همکاران بر روی رنگزای اسید قرمز ۴۴، در مدت زمان ۳۰ دقیقه با میزان ۰/۴ گرم در لیتر TiO_2 میزان ۲۰ میلی گرم در لیتر رنگزا بیش از ۹۰ درصد رنگبری شد [۳].

پراکسید هیدروژن یک اکسید کننده متداول و ساده ترین پراکسید است. زمانی که اشعه UV به آب یا پساب حاوی پراکسید هیدروژن تابانده شود، رادیکال های هیدروکسیل تولید می شوند. رادیکال ها، پروتون را از ترکیبات آلی جدا می کنند و آنها را به رادیکال ترکیبات آلی تبدیل می کنند که آنها نیز یا اتم هیدروژن می ربایند یا به پیوندهای دوگانه افزوده شده و سبب تجزیه می شوند [۴]. پژوهش انجام شده توسط به نژادی و همکاران روی رنگزای اسید قرمز ۲۷ با فرایند UV/H_2O_2 نشان داد که با ۷/۸ میلی مولار پراکسید هیدروژن در شرایط اسیدی بیش از ۹۰ درصد رنگزا (با غلظت اولیه ۳۰ میلی گرم در لیتر)، پس از ۹۰ دقیقه حذف می شود [۵]. در پژوهشی روی رنگزای اسید آبی ۲۵ نشان داده شد که با میزان ۱۵۴۳ میلی گرم در لیتر پراکسید هیدروژن، میزان ۵۰ میلی گرم در لیتر رنگزا در مدت زمان ۴۰ دقیقه رنگبری می شود [۶]. ازن یک اکسید کننده قوی است که قابلیت اکسید کردن بسیاری از ترکیبات آلی را دارد. ازن به تنهایی به مواد آلی حمله ور می شود و در حضور نور فرابنفش، به اکسیژن مولکولی و اکسیژن های اتمی تفکیک می شود. این اتم ها به سرعت با آب واکنش می دهند و رادیکال های هیدروکسیل تولید می کنند. رادیکال های هیدروکسیل و نیز رادیکال های حد واسط تولید شده در سیستم، به سرعت با مواد آلی موجود در سیستم وارد واکنش می شوند [۷]. در مطالعات تهرانی و امینی روی رنگزای راکتیو آبی ۱۹ با فرایند UV/O_3 در مدت زمان ۱۰ دقیقه، بیش از ۸۵ درصد حذف رنگ و ۶۰ درصد حذف COD با غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم در لیتر مشاهده شد [۸]. در پژوهش خان و همکاران روی رنگزای قرمز CI-5B در مدت زمان ۲۰ دقیقه، حذف بیش از ۹۰ درصد رنگزا (با غلظت ۳۰۰ میلی گرم در لیتر) و ۸۰ درصد COD گزارش شد [۹]. همچنین مطالعه شو و چانگ روی رنگزای اسید قرمز ۱۸ نشان داد که با ۰/۶۵ گرم در ساعت ازن ۲۰ میلی گرم در لیتر از رنگزا در مدت ۵ دقیقه بیش از ۹۵ درصد رنگبری شد [۴].

سالانه بیش از ۲/۸ میلیون تن رنگ در ایران تولید می شود که رنگزای اسید قرمز ۱۴ با توجه به خواصی مانند درخشندگی رنگ، خصوصیات مربوط به ثبات و جذب بالا در الیاف، سهم زیادی از این میزان تولید را به خود اختصاص می دهد [۱۰]. با این حال

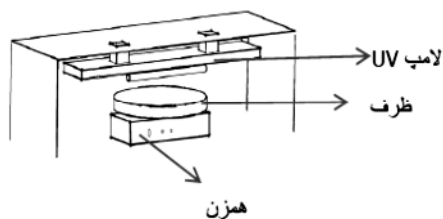
² Reactive Blue 19

³ Red CI-5B

⁴ Acid Red 14 (AR 14)

¹ True Color Unit (TCU)

قرارگیری راکتورها خارج از شعاع مؤثر لامپها نباشد و فاصله آنها از سطح نمونه‌ها حدود ۱۰ سانتیمتر باشد [۱۲]. قطر ظرف ۲۰ سانتی‌متر و حجم فاضلاب در همه آزمایش‌ها ۲۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. اطراف پایلوت برای بازتاب نور فرابنفش به داخل پایلوت و نیز حفظ ایمنی و جلوگیری از خروج پرتو، از داخل بیرون با ورق آلومینیومی ضخیم پوشانده شد. شکل ۱ شماتیک پایلوت مورد استفاده را نشان می‌دهد.



شکل ۱- شماتیک راکتور سیستم‌های UV/TiO₂ و UV/H₂O₂

در سیستم فتوکاتالیستی از TiO₂ به صورت سوسپانسیون استفاده شد (شکل ۱). برای تهیه محلول، پودر سفید رنگ TiO₂ با ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر ۲ بار تقطیر مخلوط و سپس برای جداسازی نانوذرات چسبیده به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک کلینر فانگیلب^۶ مدل 6SFD UE با قدرت ۴۰ کیلوهرتز قرار داده شد. زیرا نانوذرات به دلیل فعالیت سطحی بالایی ناشی از کاهش اندازه، تمایل زیاد به چسبیدن دارند که برای بازگردانی آنها به اندازه نانو و استفاده از خواص این مقیاس، عملیات جداسازی ذرات توسط امواج دستگاه اولتراسونیک کلینر انجام شد. برای بررسی کاهش رنگبری توسط اسپکتروفتومتر هج مدل DR-4000 به دلیل معلق بودن نانوذرات TiO₂ در محلول، نمونه‌ها به مدت ۶ دقیقه با دور ۳۰۰۰ rpm سانتریفوژ شدند تا TiO₂ ته‌نشین و میزان جذب تعیین شود.

برای فرایند UV/O₃ راکتوری شیشه‌ای به ابعاد ۶، ۶ و ۵۰ سانتی‌متر استفاده شد تا حداکثر سطح تماس بین ازن و فاضلاب ایجاد شود (شکل ۲). در این راکتور دو عدد شیر برای نمونه‌برداری و سه عدد لامپ جیوه‌ای کم‌فشار UVC ساخت شرکت فیلیپس با توان ۱۵ وات نیز اطراف راکتور تعبیه شد. ورودی و خروجی ازن، از بالای راکتور و جنس درپوش راکتور سیلیکون بود تا مانع از ورود گاز سمی ازن به محیط شود. برای انتقال ازن به داخل راکتور، از لوله‌های پلی‌اورتان مقاوم در برابر خوردگی استفاده شد. گاز خروجی از راکتور نیز با عبور از محلول یدید پتاسیم تصفیه شد تا هرگونه ازن سمی و خطرناک باقیمانده، قبل از ورود به اتمسفر به‌طور کامل نابود شود [۱۳].

پژوهش‌های کمتری روی حذف آن صورت گرفته است. بنابراین هدف از این پژوهش، مقایسه سه فرایند UV/TiO₂، UV/H₂O₂ و UV/O₃ به‌طور مجزا از لحاظ میزان مصرف انرژی، هزینه و کارایی در تصفیه فاضلاب حاوی رنگزای اسید قرمز ۱۴ بود که طی آن مقادیر بهینه هر یک نیز تعیین شد.

۲- مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در پژوهش شامل پراکسید هیدروژن، هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک همگی محصول شرکت مرک^۱ و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد (۷۹ درصد آنتاز و ۲۱ درصد روتایل)، از شرکت تکنان^۲ اسپانیا تهیه شد. رنگزای AR14 با چهار حلقه بنزنی و یک پیوند آزو، محصول شرکت الوان ثابت همدان بود که مشخصات آن در جدول ۱ آمده است. غلظت رنگزا در نمونه‌ها در بیشینه طول موج جذب ۵۱۴ نانومتر، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر و منحنی کالیبراسیون تعیین شد.

جدول ۱- مشخصات رنگزای اسید قرمز ۱۴ [۱۱]

شاخص رنگ	Acid Red 14
نوع	Anionic
ساختمان مولکولی	
وزن مولکولی (گرم بر مول)	۵۰۲/۴
pH طبیعی	۶/۸

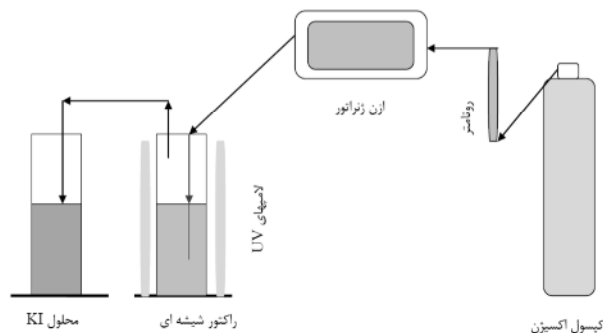
برای هم‌زدن محلول از همزن مغناطیسی استفاده شد و تنظیم pH توسط اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم انجام گرفت. اندازه‌گیری COD نمونه بر اساس روش تقطیر برگشتی بسته و به صورت رنگ‌سنجی منطبق بر روش‌های استاندارد آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا^۳ و روش شماره ۸۰۰۰ و ۱۰۱۲۸ شرکت هج^۴ صورت گرفت.

طراحی پایلوت برای دو سیستم فتوکاتالیستی و UV/H₂O₂ به‌گونه‌ای انجام شد که برای قرار دادن راکتورهای آزمایش و نصب چهار عدد لامپ جیوه‌ای کم‌فشار UVC ساخت شرکت فیلیپس^۵ با توان ۳۰ وات مناسب باشد. همچنین در نظر گرفته شد محل

¹ Merck
² Tecnan
³ US. Environmental Protection Agency (USEPA)
⁴ Hach
⁵ Philips

⁶ Fungilab

انجام می‌شود. در pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ راندمان حذف رنگزا در طول ۳۵ دقیقه به ترتیب ۸۷/۸۹، ۷۷، ۷۴، ۶۳ و ۵۴ درصد به دست آمد (شکل ۳). پس از واکنش در pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ محیط به ترتیب برابر ۳، ۳/۶، ۳/۹، ۴ و ۶ شده که به دلیل تولید اسیدهای آلی ناشی از تجزیه رنگزا است [۱۴]. همچنین دلیل حذف بیشتر در محیط اسیدی، تشکیل ساده‌تر و بیشتر رادیکال هیدروکسیل در این محدوده است. در pH برابر ۳، به دلیل اختلاف بار سطحی مولکول‌های رنگزا و ذرات دی‌اکسید تیتانیم، جذب سطحی رنگزا روی سطح فتوکاتالیست نقش مهمی در فرایند رنگبری دارد [۱۵]. چون ذرات دی‌اکسید تیتانیم در pH پایین‌تر از ZPC دارای بار سطحی مثبت‌اند و رنگزای اسید قرمز ۱۴ اسیدی است، در نتیجه تمایل ذرات دی‌اکسید تیتانیم برای جذب رنگزا در pH برابر ۳، بیشتر است. به همین دلیل این pH به عنوان میزان بهینه انتخاب و در ادامه پژوهش‌ها استفاده شد.



شکل ۲- راکتور سیستم UV/O₃

ازن مورد نیاز در پژوهش از اکسیژن خالص توسط یک دستگاه ژنراتور با نام تجاری آردا^۱ مدل COG-5S ساخت فرانسه با ظرفیت ۵ گرم بر ساعت تهیه شد. فشار و شدت جریان گاز اکسیژن ورودی به ژنراتور، به ترتیب به میزان یک بار و یک لیتر بر دقیقه و دبی اکسیژن ورودی به ژنراتور توسط دبی‌سنج گازی با حداکثر ظرفیت ۱/۶ لیتر بر دقیقه تنظیم شد. برای تنظیم فشار اکسیژن خروجی از کیپسول نیز یک عدد رگلاتور مجهز به فشارسنج مورد استفاده قرار گرفت. قبل از استفاده از دستگاه، برای تعیین مقدار ازن تولیدی، به ازای مقادیر مختلف جریان اکسیژن ورودی، میزان ازن تولیدی اندازه‌گیری و کالیبراسیون روماتر انجام شد.

در هر یک از سه فرایند، پارامترهای مختلفی بررسی شد که در جدول ۲، نوع و محدوده آنها بیان شده است. مبنای مقایسه نیز میزان مصرف انرژی در هر یک از فرایندها بود که به ازای حذف هر میلی‌گرم در لیتر رنگزا، طبق رابطه ۱ محاسبه شد

$$EC/C = (W.t) / (C_m - C_{out}) \quad (1)$$

در این رابطه

EC انرژی مصرفی، W برق مصرف شده بر حسب کیلووات، t برابر با مدت زمان تابش بر حسب ساعت، EC/C انرژی مصرف شده بر حسب کیلووات ساعت به ازای حذف هر میلی‌گرم در لیتر رنگزا، C_m غلظت اولیه و C_{out} غلظت نمونه گرفته شده بر حسب میلی‌گرم در لیتر است.

هر آزمایش سه بار تکرار شد و مقدار انحراف نسبی^۲ داده‌ها کمتر از ۱ درصد بود که بیانگر میزان تکرارپذیری بالای داده‌هاست.

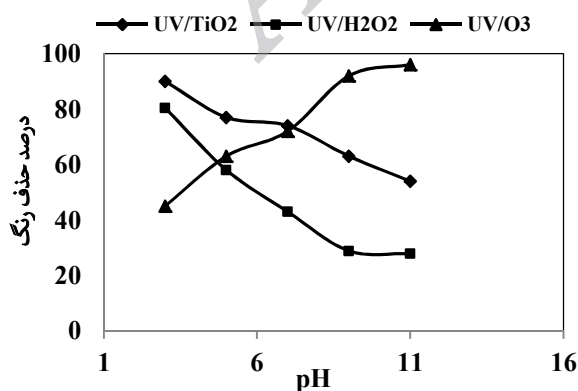
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر pH

pH محلول یکی از پارامترهای مؤثر در واکنش‌های فتوکاتالیستی است. نتایج نشان داد که این واکنش در pH اسیدی بهتر و سریع‌تر

جدول ۲- پارامترهای مورد بررسی

فرایند	پارامتر	مقادیر
UV/TiO ₂	pH	۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱
	میزان TiO ₂	۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰
	(میلی‌گرم در لیتر)	۱۰۰۰
	غلظت رنگزا	۲۰، ۴۰ و ۶۰
UV/H ₂ O ₂	pH	۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱
	میزان H ₂ O ₂ (میلی‌مولار)	۴، ۸، ۱۲ و ۱۶
	غلظت رنگزا	۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰
	(میلی‌گرم در لیتر)	۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰
UV/O ₃	pH	۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱
	میزان O ₃ (گرم در ساعت)	۰/۵، ۰/۷، ۰/۹ و ۱
	غلظت رنگزا	۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰
	(میلی‌گرم در لیتر)	۱۵، ۳۰ و ۴۵



شکل ۳- مقایسه اثر pH بر راندمان حذف فرایندها

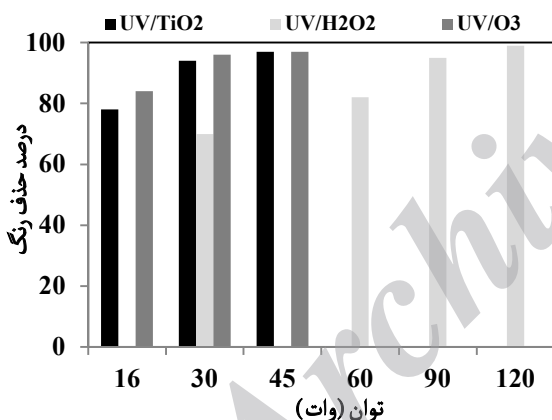
^۱ ARDA

^۲ RSD

به دلیل حذف رادیکال‌های هیدروکسیل، نرخ اکسیداسیون کاهش می‌یابد. با توجه به موارد یادشده pH برابر ۹ به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. در پژوهش شو و چانگ نیز pH قلیایی برابر ۹ در حذف رنگزای اسید قرمز ۱۸ به عنوان مقدار بهینه گزارش شده است [۴].

۳-۲- اثر تابش UV

برای بررسی اثر تابش UV، در فرایند UV/TiO₂ سه شدت لامپ UVC ۱۶، ۳۰ و ۴۵ وات بررسی شد (شکل ۴). مشاهده شد که با افزایش توان لامپ، راندمان حذف رنگزا افزایش می‌یابد؛ اما زمانی که شدت لامپ از مقداری بیشتر می‌شود، راندمان تقریباً ثابت می‌ماند (برای شدت ۳۰ و ۴۵ وات به ترتیب ۹۴ و ۹۵ درصد بعد از ۳۰ دقیقه). زیرا با افزایش شدت تابش، میزان حفره‌های فعال شده تغییر نمی‌کند و نرخ واکنش با افزایش شدت تابش به مقدار معینی می‌رسد و ثابت می‌ماند [۱۹]. بنابراین توان ۳۰ وات UVC به عنوان منبع بهینه انرژی انتخاب شد. نکته یادشده این‌که در ابتدا رنگزا تحت اثر تنها لامپ UV قرار گرفت که مشاهده شد بعد از ۳ ساعت، تنها ۱۴ درصد از رنگزا حذف می‌شود. بنابراین تأثیر UV تنها در مدت زمان ۳۰ دقیقه قابل صرف نظر است.



شکل ۴- مقایسه اثر توان لامپ بر راندمان حذف فرایندها

در فرایند UV/H₂O₂ چهار شدت لامپ UVC ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ وات بررسی شد (شکل ۴). همانند قبل دیده شد با افزایش توان لامپ، راندمان حذف رنگزا افزایش می‌یابد؛ اما زمانی که شدت لامپ از مقداری بیشتر می‌شود، راندمان به دلیل تولید حداکثر رادیکال هیدروکسیل در محلول تحت تابش ۹۰ وات و ثابت ماندن این نرخ با افزایش شدت لامپ تقریباً ثابت می‌ماند [۲۰]. بنابراین توان ۹۰ وات UVC به عنوان منبع بهینه انرژی انتخاب شد. نتیجه برخورد تابش UV به H₂O₂ تولید رادیکال‌های هیدروکسیل

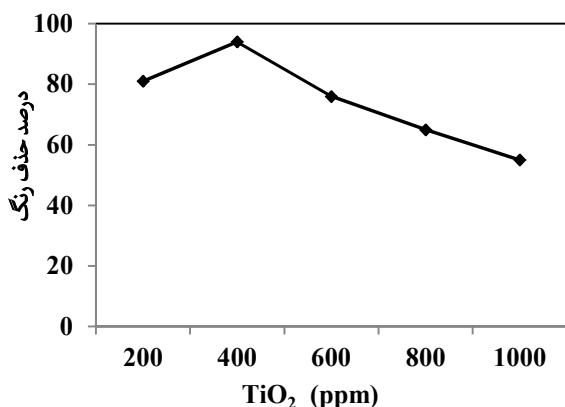
pH محلول یکی از پارامترهای مؤثر در واکنش UV/H₂O₂ نیز است. نتایج نشان داد که این واکنش در pH اسیدی بهتر و سریع‌تر انجام می‌شود. در pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ راندمان حذف رنگزا در طول ۱۲۰ دقیقه، به ترتیب ۴۰/۸۰، ۵۸، ۴۳، ۲۸/۸۶ و ۲۷/۸۸ درصد شد (شکل ۳). پس از واکنش، pH محیط به ترتیب به ۳/۷، ۳/۹، ۶ و ۶/۵ رسید. در این فرایند نیز pH بهینه برابر ۳ در نظر گرفته شد. کاهش کارایی حذف در فرایند با افزایش pH، به دلیل تغییر بار در سطح پراکسید هیدروژن و کاهش رادیکال هیدروکسیل است. در pH برابر ۳ سطح پراکسید هیدروژن دارای بار منفی می‌شود که خود باعث سست شدن پیوند محکم رنگزا در سطح پراکسید هیدروژن می‌شود و رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد [۱۶]. در پژوهش به‌نژادی و همکاران نیز pH اسیدی برابر ۳ در حذف رنگزای اسید قرمز ۲۷ مؤثرتر بوده است [۵].

pH در شرایط اکسیداسیون ازن نیز بسیار مؤثر است. مطابق شکل ۳، مشاهده شد که pH های اسیدی و خنثی نقش کمتری نسبت به pH قلیایی در فرایند UV/O₃ دارند، به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، میزان رنگبری از ۴۵ به ۹۶ درصد افزایش یافت. در pH اسیدی، ازن به طور مستقیم به بخش خاصی از ترکیبات حمله می‌کند و آنها را تجزیه می‌کند. در این شرایط حداکثر راندمان حذف ۴۵ درصد در pH برابر ۳ بود. در pH بین ۴ تا ۹، هر چند مولکول‌های ازن در مقایسه با رادیکال‌های هیدروکسیل سهم کمتری در تجزیه آلاینده‌های سخت تجزیه پذیر دارند، اما هر دو نوع مکانیسم واکنش ازن دارای اهمیت است. با افزایش pH و به دنبال آن افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل به عنوان آغازگر تجزیه ازن، نرخ تجزیه ازن افزایش می‌یابد و طبق روابط ۲ و ۳ این امر منجر به شکل‌گیری گونه‌های رادیکال حاوی اکسیژن و اکسیدکننده‌های ثانویه بسیار قوی‌تر و فعال‌تر از مولکول ازن به خصوص رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود [۱۷].

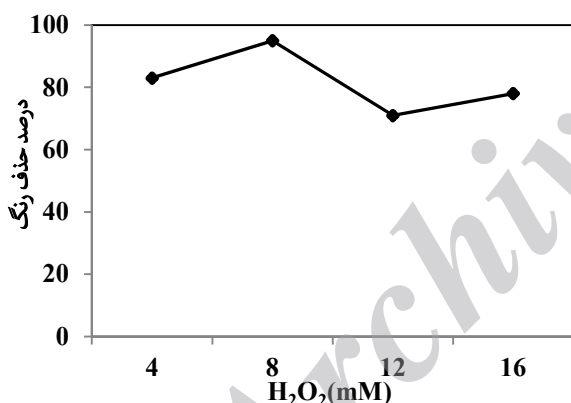


در شرایط قلیایی بسیاری از ترکیباتی که با مولکول ازن به‌کندی و به صورت انتخابگر واکنش می‌دهند، توسط رادیکال‌های هیدروکسیل به سرعت و به صورت غیرانتخابگر تجزیه می‌شوند. در واقع OH[•] و OH⁻ به عنوان کاتالیست در فرایند تجزیه ازن عمل و ازن را به ترکیبات میانی بسیار فعال مانند یون سوپراکسید (O₂⁻) و رادیکال HO₂⁻ تبدیل می‌کنند [۱۸]. افزایش pH باعث افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل می‌شود؛ ولی با افزایش بیش از حد pH، روند افزایشی در نرخ حذف متوقف می‌شود. در pH بالای ۹

رادیکال‌های هیدروکسیل است [۲۴]. بنابراین غلظت ۸ میلی‌مولار پراکسید هیدروژن به‌عنوان میزان بهینه انتخاب شد. طبق نتایج پژوهش‌های مشابه، ۳۰ میلی‌گرم در لیتر از رنگزای اسید قرمز ۲۷ در حضور ۷/۸ میلی‌مولار از پراکسید هیدروژن در مدت زمان ۹۰ دقیقه، بیش از ۹۰ درصد و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از رنگزای اسید قرمز ۱۸ در حضور ۲ میلی‌مولار از پراکسید هیدروژن در مدت زمان ۳۵ دقیقه، بیش از ۹۰ درصد رنگبری شده‌اند [۴].



شکل ۵- تأثیر غلظت TiO₂ بر راندمان فرایند فتوکاتالیستی (غلظت رنگ برابر ۴۰ میلی‌گرم در لیتر، W_{uv} ۳۰ و pH برابر ۳)



شکل ۶- تأثیر غلظت H₂O₂ بر راندمان فرایند UV/H₂O₂ (غلظت رنگ برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، W_{uv} ۹۰ و pH برابر ۳)

در فرایند UV/O₃، برای تعیین غلظت بهینه ازن با pH برابر ۹، مقادیر ۰/۵، ۰/۷، ۰/۹ و ۱ گرم بر ساعت ازن وارد راکتور و با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزای تماس داده شد (شکل ۷). با افزایش غلظت ازن ورودی، نرخ حذف رنگزای نیز افزایش یافت؛ ولی افزایش بیش از حد غلظت ازن توجیه اقتصادی ندارد. وقتی میزان ازن در فاضلاب بیش از حد افزایش یابد، انجام واکنش‌های اکسیداسیون توسط ازن کم‌رنگ می‌شود [۲۵]. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از ۱۵ دقیقه ازن‌زنی، نرخ

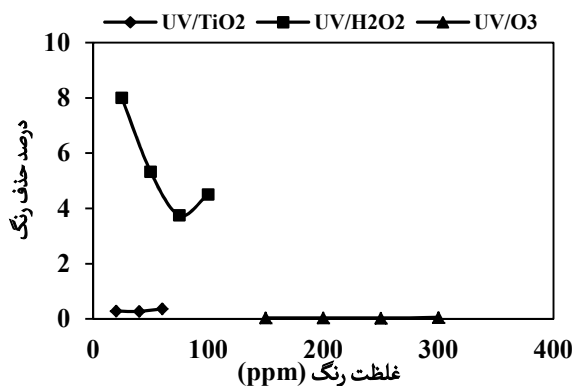
پرفردتی است که در اثر برخورد با رنگزا باعث شکستن ساختمان آن می‌شوند و پیوند N=N و حلقه‌های آروماتیکی شکسته و به ترکیباتی از قبیل CO₂ و آب تبدیل می‌شود [۲۱]. تأثیر پراکسید هیدروژن در تاریکی نیز بررسی شد و مشاهده شد که پراکسید هیدروژن به‌تنهایی تأثیری در رنگبری ندارد و حضور لامپ UV برای فعال‌سازی پراکسید هیدروژن لازم است؛ زیرا باید پراکسید هیدروژن به رادیکال فعال هیدروکسیل تبدیل شود تا بتواند عمل تجزیه ترکیبات را انجام دهد.

در فرایند UV/O₃ سه شدت لامپ UV ۱۵، ۳۰ و ۴۵ وات بررسی شد (شکل ۴). به‌طور مشابه دیده شد که با افزایش توان لامپ، راندمان حذف رنگزا افزایش می‌یابد، اما زمانی که شدت لامپ از مقداری بیشتر می‌شود، راندمان تقریباً ثابت می‌ماند؛ زیرا افزایش توان تابش تا حدی می‌تواند تولید رادیکال هیدروکسیل را افزایش دهد، یعنی به‌ازای توان ۳۰ وات، ۹۵ درصد و به‌ازای توان ۴۵ وات، ۹۷ درصد. بنابراین توان ۳۰ وات UVC به‌عنوان منبع بهینه انرژی انتخاب شد. تابش UV می‌تواند منجر به برانگیختگی مستقیم برخی ترکیبات آلی شود که این ترکیبات با مولکول‌های ازن واکنش می‌دهند و به‌صورت مواد تجزیه‌پذیر در می‌آیند. راندمان این فرایند با غلظت بالای ازن قابل افزایش است. در شرایط معمولی، خود ازن اشعه UV را جذب و با ترکیبات آلی برای انرژی UV رقابت می‌کند [۲۲].

۳-۳- اثر میزان اکسیدان

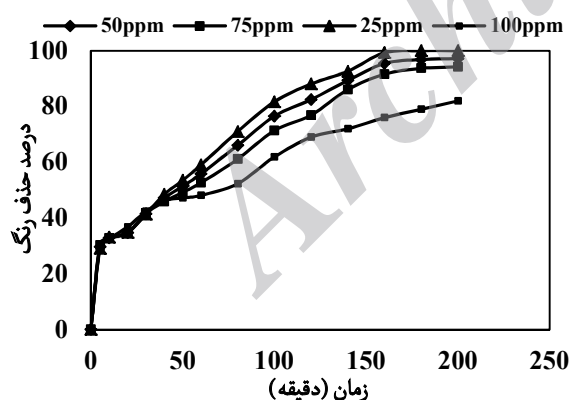
برای بررسی اثر میزان اکسیدان، در pH برابر ۳ و غلظت رنگزای ۴۰ میلی‌گرم در لیتر، مقادیر مختلف TiO₂ آزمایش و مشاهده شد که افزایش غلظت از ۲۰۰ به ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر باعث افزایش رنگبری و بیش از آن به‌دلیل افزایش کدورت محلول باعث کاهش رنگبری می‌شود. واکنش‌های فتوکاتالیستی زمانی فعال می‌شوند که انرژی کافی برای برانگیخته شدن الکترون لایه ظرفیت و انتقال آن به لایه هدایت دریافت کنند [۲۳]. بر همین اساس غلظت بهینه فرایند فتوکاتالیستی برابر ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد (شکل ۵). نتایج پژوهش مون و همکاران، حذف ۹۰ درصد از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزای اسید قرمز ۴۴ را در حضور ۰/۴ گرم در لیتر دی‌اکسید تیتانیوم نشان داد [۳].

در فرایند UV/H₂O₂ همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۴ به ۸ میلی‌مولار، کارایی حذف به‌دلیل افزایش رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد که خود باعث افزایش واکنش اکسیداسیون و در نتیجه تجزیه بیشتر رنگزا می‌شود. افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به ۱۲ و ۱۶ میلی‌مولار تأثیر چندانی در حذف رنگزا ندارد که دلیل آن ترکیب مجدد



شکل ۹- مقایسه میزان انرژی مصرفی فرایندها

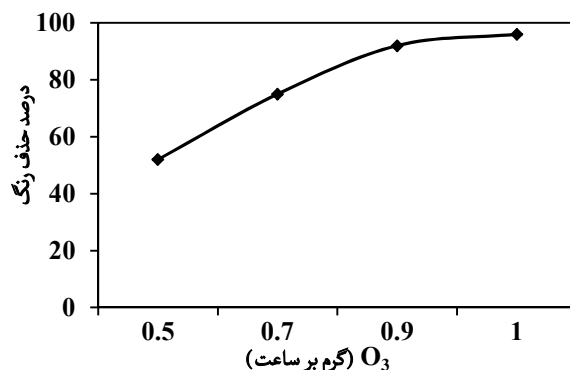
و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزا، میزان مصرف انرژی برای غلظت ۴۰ میلی‌گرم در لیتر کمترین است (شکل ۹). بنابراین این غلظت به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب و در ادامه پژوهش استفاده شد. برای بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا در فرایند UV/H₂O₂، محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزا با pH بهینه به‌دست آمده تهیه و به ترتیب ۳۰/۹۹، ۴۳/۹۵، ۵۷/۹۱ و ۲۶/۸۵ درصد حذف رنگزا پس از ۱۶۰ دقیقه مشاهده شد (شکل ۱۰). همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت اولیه رنگزا میزان حذف آن کاهش می‌یابد. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت اولیه رنگزا مولکول‌های رنگزای بیشتری روی سطح پراکسید هیدروژن اکسید می‌شوند. مقدار زیاد جذب شدن رنگزا بر روی سطح پراکسید هیدروژن از واکنش مولکول‌های رنگزا با رادیکال هیدروکسیل به دلیل عدم تماس بین آنها جلوگیری می‌کند. بنابراین کارایی فرایند کاهش می‌یابد [۲۴].



شکل ۱۰- تأثیر غلظت رنگزا بر راندمان فرایند UV/H₂O₂

(غلظت رنگ برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، پراکسید هیدروژن برابر ۸ میلی‌مولار و pH برابر ۳)

از آنجا که در این فرایند نیز مصرف انرژی یکی از پارامترهای مهم است، میزان مصرف انرژی در هر یک از غلظت‌ها توسط رابطه ۱ محاسبه و مشاهده شد که از بین غلظت‌های ۲۰، ۴۰



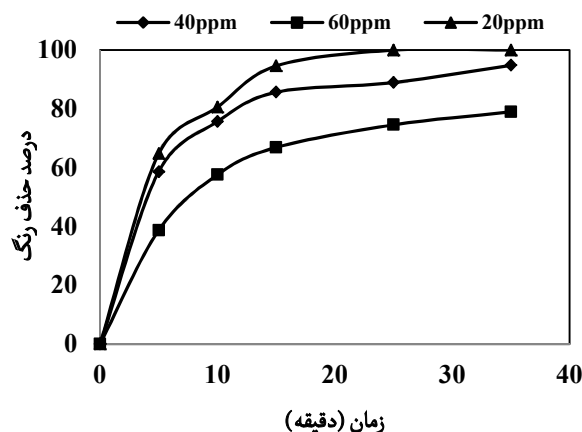
شکل ۷- تأثیر غلظت ازن بر راندمان فرایند UV/O₃

(غلظت رنگ برابر ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ۳۰ W_{uv} و pH برابر ۹)

رنگبری از ۵۲ درصد به‌ازای ۰/۵ گرم در ساعت ازن، به ۹۶ درصد به‌ازای ۱ گرم در ساعت ازن ورودی رسیده است.

۳-۴- اثر غلظت اولیه رنگزا

در فرایند فتوکاتالیستی غلظت‌های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر از رنگزا تهیه شد (شکل ۸). با افزایش غلظت رنگزا سرعت رنگبری کاهش می‌یابد و رنگبری محلول در زمان طولانی‌تری اتفاق می‌افتد. به طوری که در غلظت‌های یادشده به ترتیب ۱۰۰، ۹۴ و ۷۹ درصد حذف رنگزا پس از ۳۰ دقیقه مشاهده شد. همچنین با افزایش غلظت ماده رنگزا، مواد واسطه متعددی از تخریب ساختار شیمیایی ماده رنگزا ایجاد می‌شوند که باعث اختلال در روند اکسایش می‌شوند [۲۶].

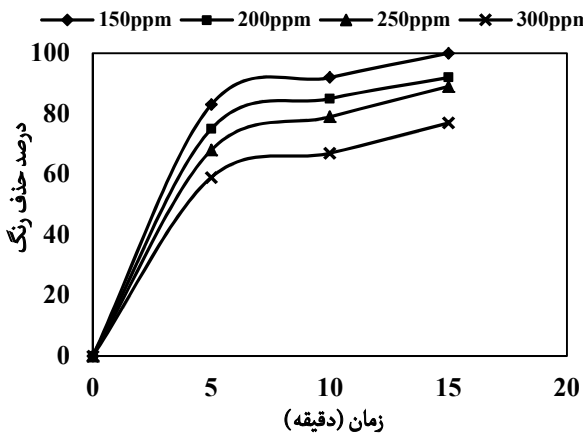


شکل ۸- تأثیر غلظت رنگزا بر راندمان فرایند فتوکاتالیستی

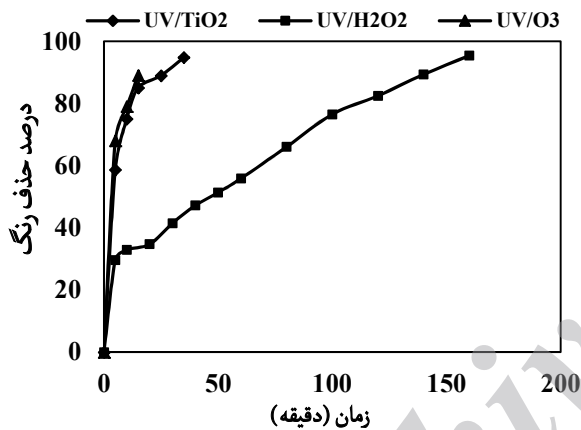
(غلظت TiO₂ برابر ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ۳۰ W_{uv} و pH برابر ۳)

از آنجا که در فرایند فتوکاتالیستی، مصرف انرژی یکی از پارامترهای مهم است، میزان مصرف انرژی در هر یک از غلظت‌ها توسط رابطه ۱ محاسبه و مشاهده شد که از بین غلظت‌های ۲۰، ۴۰

دارد. فرایند UV/H₂O₂ با وجود هزینه بالاتر و مدت زمان بیشتر، قابلیت خوبی در کاهش COD دارد.



شکل ۱۱- تأثیر غلظت رنگزا بر راندمان فرایند UV/O₃ (غلظت رنگ برابر ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، W_{uv} ۳۰ و pH برابر ۹)



شکل ۱۲- مقایسه راندمان سه فرایند

جدول ۳- مقایسه کارایی و هزینه سه فرایند*

پارامتر	UV/O ₃	UV/H ₂ O ₂	UV/TiO ₂
غلظت رنگزا (میلی‌گرم در لیتر)	۲۵۰	۷۵	۴۰
مدت زمان برای حذف ۹۰ درصد رنگزا (دقیقه)	۱۵	۱۶۰	۲۵
غلظت اکسیدکننده	[O ₃] = ۰/۹ gr/h	[H ₂ O ₂] = ۸ mM	[TiO ₂] = ۴۰ mg/L
شدت تابش لامپ UVC (وات)	۳۰	۹۰	۳۰
pH	۹	۳	۳
حذف COD (درصد)	۷۷	۷۱	.
حجم فاضلاب (میلی‌لیتر)	۱۰۰۰	۲۵۰	۲۵۰
اکسیدکننده مصرفی (ریال)	-	۱۸۰۰۰ (میلی‌مولار ۸)	۲۴۰۰ (۰/۴ گرم در لیتر)
ژنراتور ازن (ریال)	۱۲ (۲۷ وات ساعت)	-	-
اکسیژن (ریال)	۲۵۰۰۰	-	-
لامپ UV (ریال)	۳ (۷/۵ وات ساعت)	۹۶ (۲۴۰ وات ساعت)	۶ (۱۵ وات ساعت)
همزن (ریال)	-	-	۷۰ ریال (۱۷۲ وات ساعت)
جمع (ریال)	۲۵۰۱۵	۱۸۱۰۰	۲۵۰۰
هزینه به‌ازای حذف هر میلی‌گرم در لیتر رنگزا (ریال)	۱۱۱	۲۴۱	۶۲/۵

* تعرفه برق صنعتی [۱۰]

غلظت‌ها محاسبه و مشاهده شد که در غلظت‌های مذکور کمترین میزان مصرف انرژی در غلظت ۷۵ میلی‌گرم در لیتر رنگزا اتفاق افتاد که این غلظت به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شد (شکل ۹).

برای بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا در فرایند UV/O₃، محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزا با pH بهینه به‌دست آمده تهیه شد. همان‌طور که در شکل ۱۱ ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت اولیه رنگزا، میزان حذف آن کاهش می‌یابد، به‌طوری که در غلظت‌های بررسی شده به ترتیب ۱۰۰، ۹۶، ۹۱ و ۷۷ درصد حذف رنگزا پس از ۱۵ دقیقه مشاهده شد که در مراجع مختلف نیز نتایج مشابه گزارش شده است [۹ و ۲۵]. شیب اولیه زیاد برای رنگبری در این فرایند به دلیل شکستن سریع پیوندهای ضعیف‌تر است، مانند پیوندهای آزو که عامل رنگی نیز هستند و در ادامه به دلیل باقی ماندن ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر حلقوی، راندمان فرایند در واحد زمان کاهش می‌یابد [۸]. همانند دو فرایند دیگر، میزان مصرف انرژی طبق رابطه ۱ محاسبه و مشاهده شد که کمترین میزان مصرف انرژی مربوط به غلظت ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر است که به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شد (شکل ۹).

۳-۵- مقایسه فرایندها

در شکل ۱۲ و جدول ۳ مقایسه قابلیت سه فرایند در حذف رنگزا ارائه شده است. مشاهده می‌شود که فرایند UV/TiO₂ کمترین هزینه را دارد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، فرایند UV/O₃ علاوه بر رنگبری در مدت زمان کوتاه‌تر می‌تواند غلظت‌های بالاتری از رنگزا را حذف نماید؛ همچنین فرایندی مناسب برای حذف COD است؛ اما نسبت به فرایند فتوکاتالیستی هزینه عملیاتی بالاتری نیاز

۴- نتیجه گیری

تجهیزاتی از جمله تخریب ازن باقیمانده، مخزن اکسیژن و ژنراتور برای تولید ازن و لوله‌های PU برای انتقال ازن و هزینه نگهداری از لوازم، به دلیل ویژگی خوردگی ازن، کاربرد آن را محدود ساخته است. فرایند UV/H_2O_2 با وجود هزینه بالاتر یعنی ۲۴۱ ریال به ازای هر میلی‌گرم حذف رنگزا، همچنین مدت زمان بیشتر، به دلیل رنگبری و COD مؤثر، در دسترس بودن، محلول بودن، قابلیت ذخیره‌سازی و کاربرد ساده در تصفیه آب‌های آلوده و پساب‌ها کاربرد زیادی دارد که به‌عنوان سیستم مناسب‌تر در این پژوهش پیشنهاد می‌شود. با این حال نباید این مهم را از نظر دور داشت که اگر هدف، کاهش خطر محیط زیستی باشد، باید مدت زمان بیشتری را برای شکسته شدن ترکیب رنگزا در نظر گرفت.

طبق نتایج حاصل، با وجود اقتصادی بودن فرایند UV/TiO_2 با ۶۲/۵ ریال به ازای هر میلی‌گرم حذف رنگزا، تاکنون از این فرایند در مقیاس بزرگ استفاده نشده است. هرچند که توسعه فناوری احتمالاً در آینده نزدیک، تمهیداتی برای حل این مسئله در نظر خواهد گرفت. به‌عنوان مثال استفاده از سیستم‌های تثبیت شده و کاربرد اسکاونجرها می‌توانند نقش به‌سزایی در حل مشکلات مربوطه داشته باشند. در رابطه با فرایند UV/O_3 با وجود قابلیت خوب سیستم در رنگبری و حذف COD در مدت زمان کوتاه‌تر و غلظت‌های بالاتر، هزینه عملیاتی بالاتر با ۱۱۱ ریال به ازای هر میلی‌گرم حذف رنگزا، نسبت به فرایند فتوکاتالیستی و نیز نیاز به

۵- منابع

1. Duta, A., and Andronic, L. (2008). "The influence of TiO_2 powder and film on the photo-degradation of methyl orange." *J. of Materials Chemistry and Physics*, 112, 1078-1082.
2. Juang, R., Lin, S., and Hsueh, P. (2010). "Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO_2 suspensions." *J. of Hazardous Materials*, 182, 820-826.
3. Moon, J., Yun, C., and Chung, K. (2003). "Photocatalytic activation of TiO_2 under visible light using Acid Red 44." *J. of Catalysis Today*, 87, 77-86.
4. Shu, H., and Chang, M. (2005). "Decolorization effects of six azo dyes by O_3 , UV/O_3 and UV/H_2O_2 processes." *J. of Dyes and Pigments*, 65, 25-31.
5. Behnajady, M., Modirshahla, N., and Fathi, H. (2006). "Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H_2O_2 processes." *J. of Hazardous Material*, 136(3), 816-821.
6. Ghodbane, H., and Hamdaoui, O. (2010). "Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H_2O_2 and $UV/Fe(II)$ processes." *J. of Chemical Engineering*, 160, 226-231.
7. Shekoohian, M., and Danesh, Sh. (2010). "Use of ozone/UV photo-oxidation technique for the treatment of industrial wastewater." *National Conference of Energy and Environment*, Kerman, Iran. (In Persian)
8. Tehrani-Bagha, A., and Amini, F. (2010). "Decolorization of a reactive dye by UV-enhanced ozonation" *J. of Prog. Color Colorants Coat*, 3, 1-8. (In Persian)
9. Khan, H., Ahmad, N., Yasar, A., and Shahid, R. (2010). "Advanced oxidative decolorization of Red Cl-5B: Effects of dye concentration, process optimization and reaction kinetics." *Polish J. of Environ. Stud.*, 19(1), 83-92.
10. <<http://mimt.gov.ir>>. (Aug. 2013)
11. Rasoulifard, H., Doust Mohamdi, S., Heidary, A., and Farhangina, E. (2011). "Degradation of Acid Red 14 by silver ion-catalyzed peroxy-disulfate oxidation in an aqueous solution." *Turkish J. of Eng. Env. Sci.*, 35, 1-8.
12. Delnavaz, M. (2011). "Photo catalysis of wastewater containing phenol mediated by Nano TiO_2 fixed to concrete surface." Ph.D. Thesis of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran. (In Persian)

13. Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L., and Ghrabi, A. (2007). "Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems." *J. of Hazardous Materials*, 140, 316-324.
14. Gao, M., Zeng, Z., Sun, B., Zou, H., Chen, J., and Shao, L. (2012). "Ozonation of azo dye Acid Red 14 in a micro-porous tube-in-tube micro channel reactor: Decolorization and mechanism." *J. of Chemosphere*, 89, 190-197.
15. Yu, C., Wu, C., Ho, T.J., and Hong, P. (2010). "Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study." *Chemical Engineering Journal*, 158, 578-583.
16. Aleboye, A., Olya, M., and Aleboye, H. (2008). "Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H₂O₂ advanced oxidation process." *Chemical Engineering Journal*, 137, 518-524.
17. Pillai, K., Kwon, T., and Moon, I. (2009). "Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe²⁺, H₂O₂ and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 91, 319-328.
18. Kurniawan, T., Lo, W., and Chan, G. (2006). "Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate." *Chemical Engineering Journal*, 125, 35-57.
19. Liu, C., Hsieh, Y., Lai, P., Li, C., and Kao, C. (2006). "Photo-degradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process." *J. of Dyes and Pigments*, 68, 191-195.
20. Shu, H., and Hsieh, W. (2006). "Treatment of dye manufacturing plant effluent using an annular UV/H₂O₂ reactor with multi-UV lamps." *J. of Separation and Purification Technology*, 51, 379-386.
21. Elmorsi, T., Riyad, Y., Mohamed, Z., and Abd El Bary, H. (2010). "Decolorization of mordant Red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-fenton treatment." *J. of Hazardous Materials*, 174, 352-358.
22. Guyer, G., and Ince, N. (2004). "Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: A case study with textile dyes." *J. of Ultrasonics*, 42, 603-609.
23. Bansal, P., Singh, D., and Sud, D. (2010). "Photo catalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS." *J. of Separation and Purification Technology*, 72, 357-365.
24. Chang, M., Chung, C., Chern, J., and Chen, T. (2010). "Dye decomposition kinetics by UV/H₂O₂: Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology." *J. of Chemical Engineering Science*, 65, 135-140.
25. Turhan, K., and Turgut, Z. (2009). "De-colorization of direct dye in textile wastewater by ozonation in a semi-batch bubble column reactor." *J. of Desalination*, 242, 256-263.
26. Song, S., Xu, X., Xu, L., He, Z., Ying, H., Chen, J., and Yan, B. (2008). "Mineralization of C.I. Reactive Yellow 145 in aqueous solution by ultraviolet-enhanced ozonation." *J. of Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1386-1391.