

廢水處理技術

有機反應性染料之氧化去色反應特性

何志軒*、陳俊成**、楊禎祿***

摘 要

本研究以商業用氧化劑(次氯酸鈉)探討其氧化裂解有機反應性染料(Reactive Blue 19, RB-19)特性，冀望能確實了解有機染料的裂解路徑與氧化去色特性，未來在處理有機染料廢水時能更為有效與安全。研究方法首先分析次氯酸根(OCl^-)與反應性染料之化學裂解反應動力特性，以分光光度計(UV/VIS)求得有機染料 RB-19 的吸收值濃度關係式與 OCl^- 的吸收值濃度關係式。利用化學計量法求得氧化裂解化學反應速率方程式，與阿瑞尼士方程式求裂解反應之活化能與碰撞頻率。控制不同 pH 條件下測得反應常數及分析裂解過程下之化學需氧量(COD)與色度(Color)變化。最後以液相層析質譜儀(LC-MS)分析染料裂解過程可能途徑與產物。研究結果顯示 OCl^- 與染料 RB-19 氧化裂解反應動力，有機染料 RB-19 反應階數為 0.5 級反應， OCl^- 反應階數為 1 級反應，碰撞頻率為 1.3884×10^{10} 與活化能 E_a 為 76.604 kJ/mole。在低濃度 OCl^- 裂解有機染料 RB-19 的色度去除率達 80 %時，此時 COD 僅去除約 8% ，藉由 LC-MS 鑑定確認其裂解途徑為經由 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ 與 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NNaO}_6\text{S}_2$ 及 $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ 等 3 類主要有機染料片段。

【關鍵字】有機反應性染料、氧化裂解、化學反應動力、化學計量法

*大漢技術學院環境資源管理系 講師

**淡江大學水資源及環境工程研究所 副教授

***美國麻州州立大學達特茅斯分校 ATMC 研究中心 研究員及兼任教授

2 有機反應性染料之氧化去色反應特性

一、前言

隨著經濟發展，紡織工業以及染料化學精進，染料化學的使用普遍應用在紡織、皮革、印刷、造紙、油漆、美容化粧品與食物等工業使用上^[1-2]。依據染料的化學結構區分，染料種類大致上區分類為 azo dye、triaryl methane dye、anthraquinone dye、heterocyclic dye 與 phthalocyanine dye 等類。若依據其染料應用特性區分，可分為還原性(Vat dye)、反應性染料(Rreactive dye)、直接染料(Direct dye)、酸性染料(acidic dye)、分散型染料(Disperse dye)與鹽基性染料(cationic dye)^[3-6]。在工業上最常使用的染料大致以上述反應性染料、酸性染料、分散染料等三類為主，此三種染料涵蓋市面上 95%的染料^[7]，而反應染料因分子結構中具有化學性活潑的基團，與纖維緊密結合力強，故水洗牢度高，一般使用在棉質纖維染整使用，為目前各種染料中使用頻繁之染料。

反應性染料的高水溶性的特性，一般會伴隨廢水排出後大約 30 %左右的染料殘留^[8-11]，且不易以物理或化學處理方式去除，並且明顯不容易被生物分解^[12]。而產生的染料廢水具有強烈色度、高濃度的化學需氧量、變動的 pH 值以及具有高頑強性有機化合物與大量的懸浮微粒問題^[13-15]，嚴重影響水體與水棲生物棲息環境，因此如果沒經由廢水處理廠處理過後排放到環境中，勢必造成非常嚴重的環境毒性污染與有機染料可能導致人體致癌之問題。而紡織工業的染料廢水處理上並不容易，主要肇因於有機染料的複雜結構成分，不同的有機化學結構有不同的處理技術等，例如以鐵極板與鋁極板方式之電化學混凝處理^[16]、以生物污泥吸附的處理方式去除有機分散性染料廢水^[17]、以及化學氧化降解處理方法^[18]與光催化反應^[19-20]等等處理方式。

通常化學氧化分解程序，主要利用具有強氧化特性的氫氧根自由基($\cdot\text{OH}$ radicals)扮演攻擊破壞染料結構重要角色^[21]，通常會造成染料的吸收波長在 450 到 600 nm 之間消失與減少。並且藉由分光光譜偵測其吸收光譜變化方式，來探討在此吸收值變化的化學反應動力特性^[22]。歷年有許多研究者分別研究以不同強氧化劑的化學氧化裂解方式，針對有機染料的分解進行研究，並推求出化學反應動力

常數^[23-26]。另有相關研究以結合生物處理、化學混凝處理與電化學氧化處理等 3 種程序結合探討染料之 COD 與色度減少問題^[27]，以及臭氧處理機制探討 COD 去除效果與去除色度問題^[5, 9, 28]。而由於染料結構複雜，不同氧化劑裂解會因不同的染料結構而有不同裂解路徑，因此更有許多研究針對其染料可能裂解途徑進行研究。另有將染料廢水裂解過程中以氣相層析質譜儀方式(GC-MS)探討^[28, 30]、採用液相層析質譜儀(LC-MS)方式探討可能裂解路徑之不同分析方法之研究^[31, 32]。

本研究主要針對以商業用次氯酸鈉強氧化劑，進行氧化與裂解有機反應性藍色染料 RB-19(C.I. Reactive Blue-19)，並推求其完整化學反應動力方程式，以實驗求得在不同 pH 值控制下之氧化分解反應動力常數與裂解過程之 COD 和色度問題，以及藉由 LC-MS 偵測出在氧化能力不足條件下所產生之中間產物之裂解路徑(pathway)。此項研究可為日後廢水處理廠處理染料廢水時之重要參考依據。

二、實驗材料與方法

1. 實驗材料

實驗所使用之反應性染料係採用美國所生產反應性藍色染料 Reactive Blue -19, RB-19 (Drimaren Blue CL-BR p, C. I. 61200)，主要結構式為 $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ ，分子量為 626.54 g/mol，其化學結構式如下圖 1 所示。為確實了解染料廢水之裂解特性，分別配置不同濃度染料溶液作為實驗用染料廢水使用。實驗所使用之商業用次氯酸鈉(NaOCl)係採用美國所生產之商業用漂白劑，標示含有次氯酸鈉 6%，其他主要成分為水與極少量的安定劑成分。而本實驗研究利用以硫代硫酸鈉($Na_2S_2O_3$)進行氧化還原電位滴定，經確認該氧化劑內所含次氯酸根之實際濃度為 2.38%，並依此實際之濃度分別稀釋不同比例的濃度進行氧化裂解有機染料之實驗。

4 有機反應性染料之氧化去色反應特性

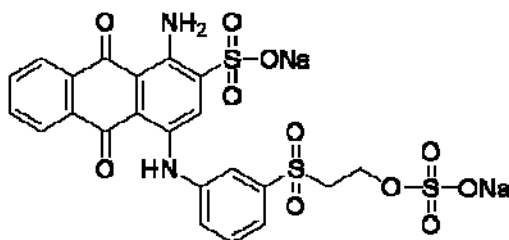


圖 1 有機染料 Reactive Blue-19 化學結構式

2.儀器設備與分析方法

利用 HACH[®]分光光度計 UV/VIS DR-4000 進行分析有機染料 RB-19 與 OCl^- 特定波長吸收值並求出吸收值與濃度迴歸關係式。同時在化學裂解過程亦利用 UV/VIS 掃描其特定波長之吸收值變化，並依據化學計量法推求化學反應所屬反應階數。COD 分析採用美國環保署認可方法 HACH Method 8000，Color 以 HACH Method 10048(ADMI 法)。另外 LC-MS 的實驗條件為：LC 部分：Agilent[®] 1100 series capillary pump，吸收管柱(Column)為 Reverse phase C18 (320 μm ×150 mm, 3 μm)，Mobil phase: $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ system，實驗梯度：0-20 分鐘 20-70% MeOH、20-30 分鐘 70% MeOH。MS 部分：Thermo finnigan LCQ DUO，Negative mode，Post column basification ESI interface，0.2% NH_4OH 鹼液。

三、結果與討論

1.UV/VIS 之次氯酸根濃度與吸收值關係式

不同濃度之漂白水溶液放入 UV/VIS 光譜儀內，進行全波長掃描可發現其在 292 nm 為漂白水 OCl^- 吸收峰值位置(如圖 2 所示)，而當以高濃度 OCl^- 濃度掃描其最大波長時的吸收值明顯與低濃度時不同，呈現非線性比例的關係。主要為 OCl^- 濃度之吸收值已超過 UV/VIS 最大吸收值上限，因此後續進行迴歸分析時需考量在線性關係範圍內之濃度，僅針對 OCl^- 濃度為 0 – 2.314 mM 之間迴歸分析，由圖 3 所示為在 292nm 波長下之吸收值與 OCl^- 濃度之迴歸特性，其吸收值與 OCl^- 濃度(mM)之關係式如式(1)。由式可知未來僅需在利用 UV/VIS 設定波長 292 nm 時，偵測之其吸收值便可換算出實際 OCl^- 濃度。

$$Abs. = 0.7233 \times Conc._{OCI^-} (mM) \dots\dots\dots (1)$$

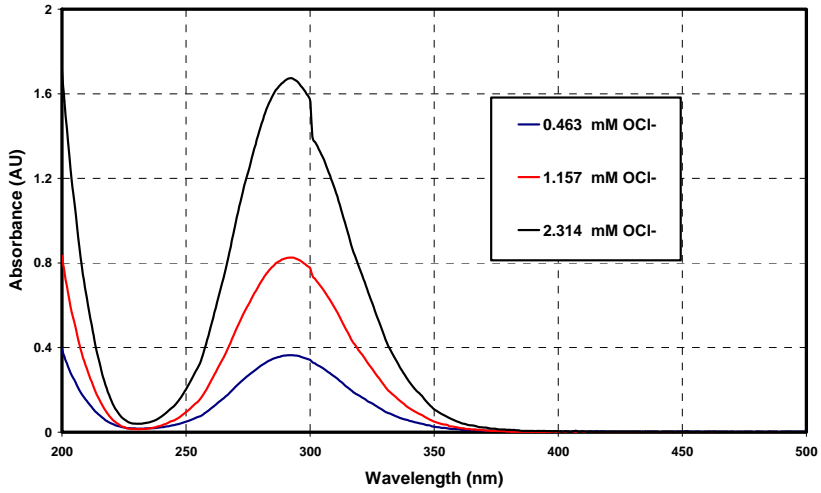


圖 2 不同濃度 OCI⁻ 吸收光譜

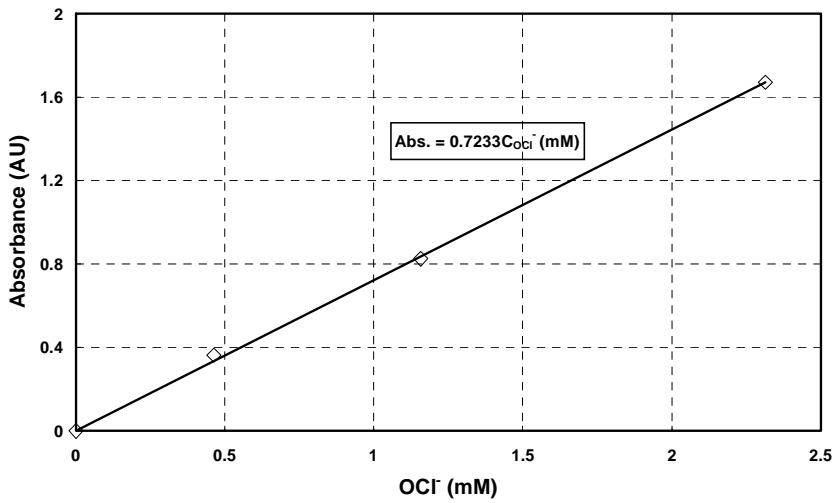


圖 3 吸收值與 OCI⁻ 濃度迴歸關係

6 有機反應性染料之氧化去色反應特性

2. 有機染料不同濃度與吸收值關係式

將不同濃度(0 - 0.0998 mM)之有機染料 RB-19 溶液放入 UV/VIS 光譜儀內，進行全波長掃描可發現其在 601 nm 為有機染料 RB-19 吸收峰值位置(如圖 4 所示)，因此將不同濃度之有機染料在 601nm 時所偵測之吸收值進行迴歸分析，由圖 5 表示為在 601nm 波長下之吸收值與 RB-19 濃度之迴歸特性，其吸收值與 RB-19 濃度(mM)之關係式如式(2)。因此後續僅需利用該式，並以 UV/VIS 測得波長 601nm 時之吸收值，即可換算出實際有機染料 RB-19 之濃度。

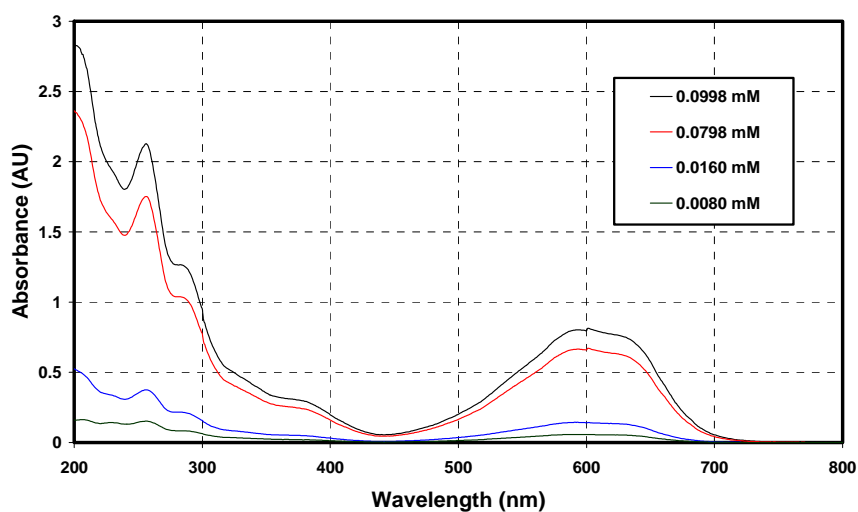


圖 4 不同濃度有機染料 RB-19 之吸收光譜

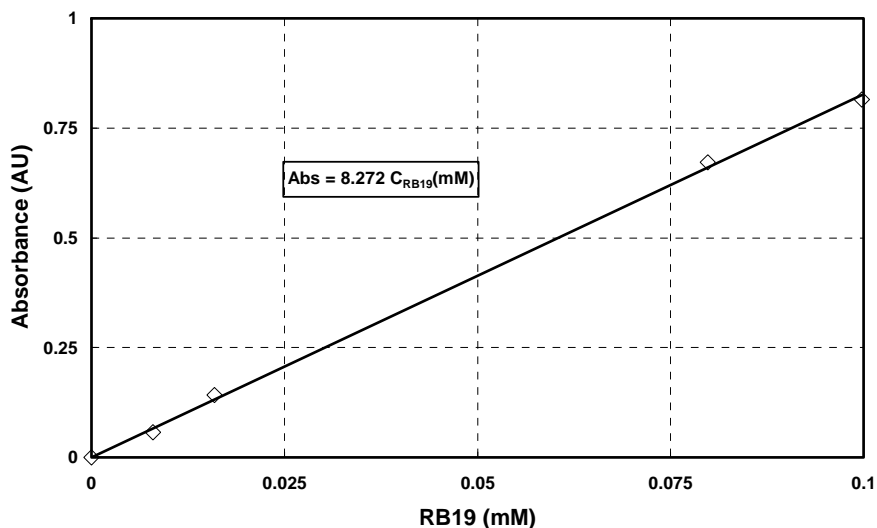


圖 5 吸收值與有機染料 RB-19 濃度迴歸關係

$$Abs. = 8.272 \times Conc._{RB-19} (mM) \quad \dots\dots\dots (2)$$

3. 氧化裂解反應動力

測試 UV/VIS 光譜偵測混合 OCI^- 與有機染料 RB-19 化學反應速率及特定波長之位置，以混合 0.0798 mM RB-19 與 2.314 mM OCI^- ，每間隔 20 分鐘掃描全波長，藉以探討化學反應過程中所需偵測標的波長位置。由圖 6 結果顯示次氯酸鈉中強氧化劑成分 OCI^- 對於 RB-19 產生裂解作用(decomposition)，可發現在波長 601nm 之吸收值逐漸降低到吸收值為零。後續探討混合化學反應速率方程式時，選擇以波長 601nm 為設定標的波長位置，並由該波長之吸收值代入式(3)推求染料 RB-19 之濃度，推求化學裂解反應方程式。

8 有機反應性染料之氧化去色反應特性

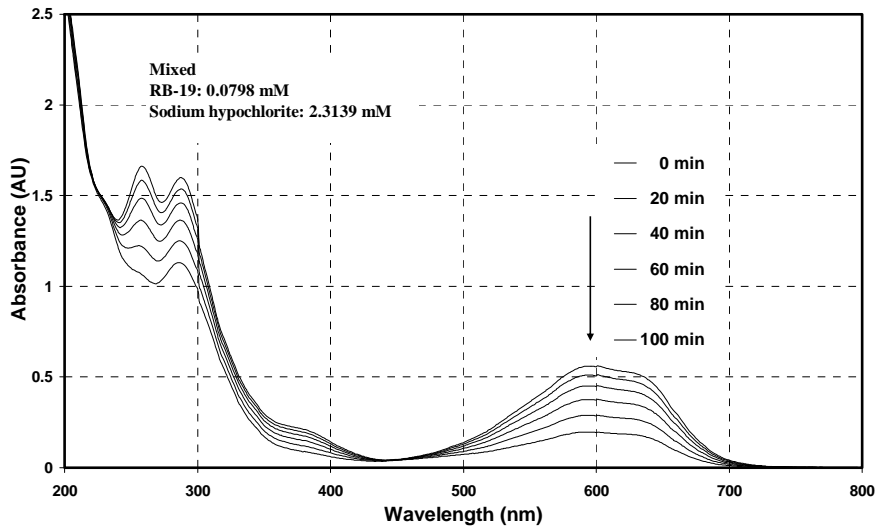


圖 6 OCl^- 與有機染料 RB-19 不同時間吸收光譜變化

將不同濃度的 OCl^- 分別混合於 0.0798 mM RB-19 中，於不同時間偵測其吸收值並紀錄(如圖 7 所示為在波長 601 nm 之吸收值變化)。由所測得吸收值的變化，代入式(2)求出實際存在染料 RB-19 確實濃度。並以化學計量法之技巧，推求高濃度 OCl^- 混合有機染料 RB-19 時，染料可能存在的反應階數。由式(3)可知當高濃度的 OCl^- 在化學反應過程濃度的變化量可忽略不計，因此可藉由式(3)假設染料的不同化學反應階數並進行驗證分析。

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = k' C_{\text{RB-19}}^a \dots\dots\dots (3)$$

其中 $k' = k \times C_{\text{OCl}^-}^b$

a,b 為 RB-19 與 OCl^- 化學反應階數。

分別以不同階數(0-2 階)判定染料 RB-19 適合的反應階數，如圖 8 結果明顯顯示，當假設染料 RB-19 反應為 0 階、1 階與 2 階反應時皆無法適切模擬真實染料變化現象，而當染料假設以 0.5 階反應後，能適時模擬實測值狀況，因此可明確判定染料反應變化為 0.5 階反應。是故於常溫狀態(25 °C)時分別添加不同高濃度之 OCl^- ，並由式(4)中以染料 0.5 階反應代入推求的反應式，在不同 OCl^- 濃

度下之反應常數 k' 值變化，即求出高濃度 OCl^- 條件下之染料反應階數變化。將實驗結果依式(3)轉化如式(4)，並推求出式中 $-2(C_A(\text{RB-19})^{0.5} - C_0(\text{RB-19})^{0.5})$ 與 t (時間)線性變化關係，如圖 9 結果所示。

$$-2(C_{A_{\text{RB-19}}}^{0.5} - C_{0_{\text{RB-19}}}^{0.5}) = k't \quad \dots\dots\dots (4)$$

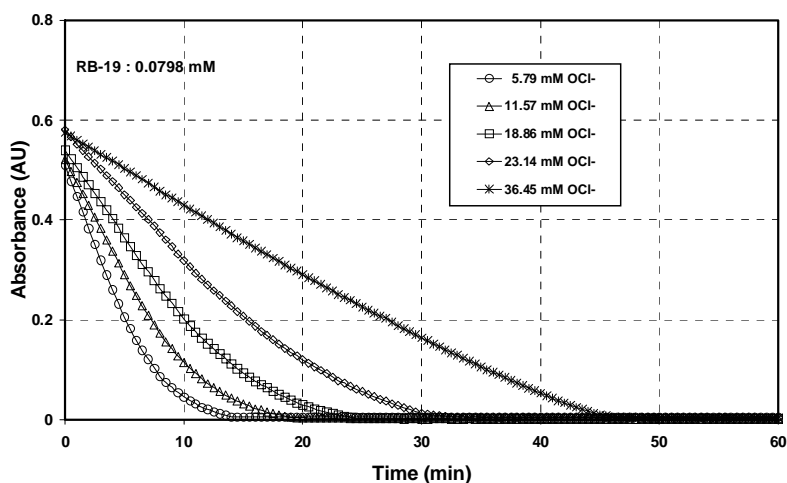


圖 7 不同濃度 OCl^- 裂解 0.0798 mM RB-19 反應吸收值變化

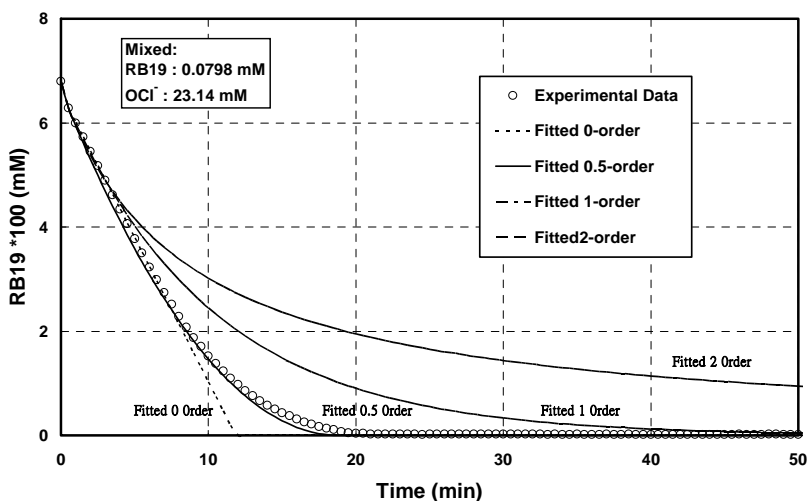


圖 8 模擬不同反應階數染料濃度與實測染料濃度關係

10 有機反應性染料之氧化去色反應特性

如圖 9 結果顯示在室溫條件下，不同濃度 OCl^- 之化學反應 k' 值。但，以不同濃度 OCl^- 氧化裂解 0.1596 mM RB-19 染料時反應常數 k' 值，所推求方式係利用高濃度 OCl^- 混合有機染料 RB-19，此時 OCl^- 濃度變化是可忽略不計，因此可由圖 11 得知次氯酸根 OCl^- 濃度越高其反應常數越大且呈線性正比關係，因此可看出在高濃度的 OCl^- 的反應階數為 1 階反應，因此 OCl^- 濃度變化與反應常數 k' 關係為線性關係(如圖 10 所示)。但此時僅限制在高濃度 OCl^- 適用，在低濃度時並不適用，是故但該項推求與假設條件皆以高濃度 OCl^- 濃度與固定染料濃度 RB-19 所混合形成之化學反應，而在低濃度 OCl^- 並不適用。

因此需假設在低濃度 OCl^- 時與染料成一定莫耳比例的化學變化關係，且 OCl^- 為一階反應，因此推求其全部反應式如式(5)說明。

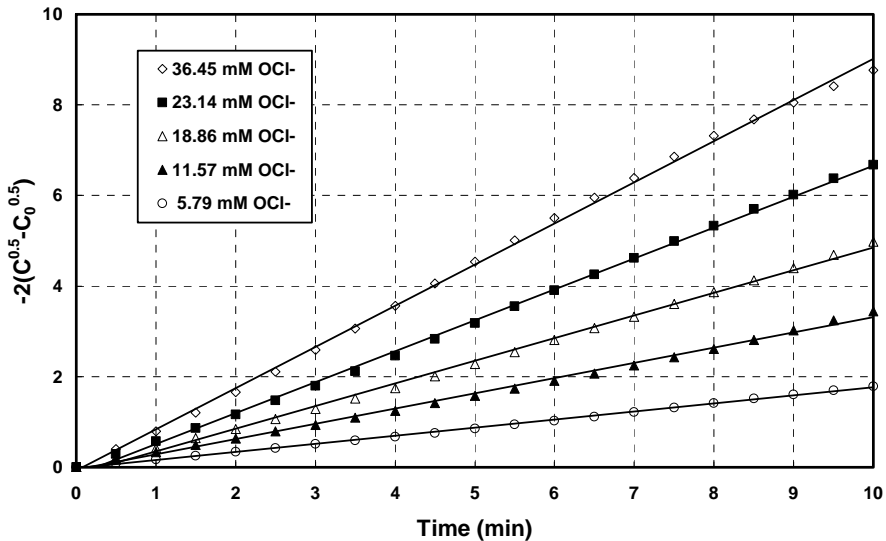


圖 9 常溫(25)染料 0.5 階反應常數 k' 值

$$-\frac{dc}{dt} = k \times C_{RB-19}^{0.5} \times C_{\text{OCl}^-}^1 \dots\dots\dots (5)$$

並假設消耗 OCl^- 濃度為消耗一定比例之 RB-19 濃度(假設 x 比例)，則上式修正為式(6)所示。

$$-\frac{dc}{dt} = k' \times C_{RB-19}^{1.5} \dots\dots\dots (6)$$

其中： $C_{OCl^-} = xC_{RB-19}$
 $k' = k \times x$

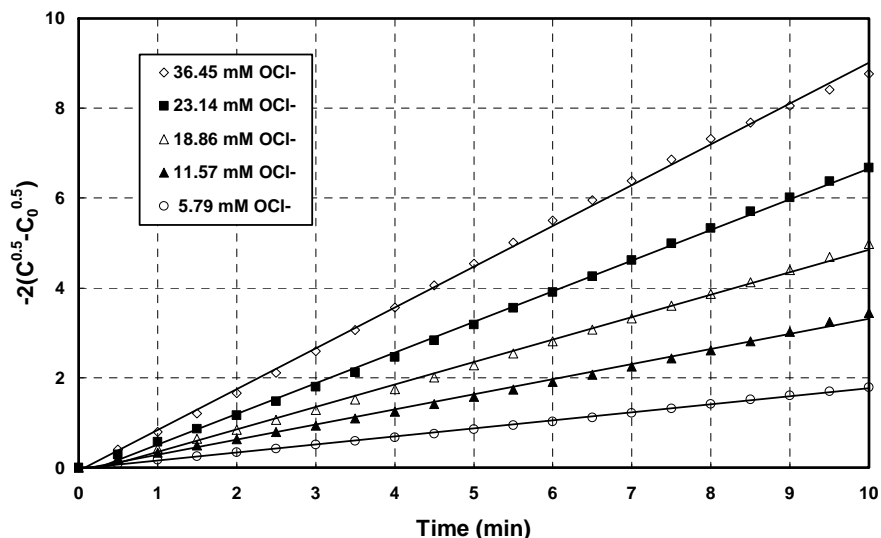


圖 10 OCl⁻ 與反應常數 k' 變化

是故由式(6)可推求當低濃度 OCl⁻ 時與有機染料 RB-19 之氧化裂解常數，如圖 10 知小插圖結果所示。由結果中為將 0.1597 mM 染料 RB-19 分別混合低濃度 OCl⁻ 方式，並以 UV/VIS 偵測在 RB-19 吸收值，實驗結果在代入式(6)之推倒關係式，所得即為在低濃度下濃度 OCl⁻ 與 k' 關係，由圖可知 OCl⁻ 之氧化裂解仍為線性關係一階反應存在。故綜合上述結果可推求室溫下(25)次氯酸根氧化裂解有機染料 RB-19 之化學反應速率方程式為：

$$-r_A = -\frac{dC_{RB-19}}{dt} = k C_{RB-19}^{0.5} C_{OCl^-}^1 \dots\dots\dots (7)$$

分別依據不同溫度 25 、37±1 與 47±1 3 種溫度條件，混合 OCl⁻ 及染料 RB-19 在 0.5 級數化學反應之反應速率 k' 值。如圖 11 結果所示，不同溫度時

12 有機反應性染料之氧化去色反應特性

之線性斜率即為該化學反應之真正常數，而各不同溫度之化學反應方程式，如下所示：

25 化學反應速率方程式：

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0.0241 \times C_{RB-19}^{0.5} C_{OCl^-}^1 \dots\dots\dots (8)$$

37±1 化學反應速率方程式：

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0.1351 \times C_{RB-19}^{0.5} C_{OCl^-}^1 \dots\dots\dots (9)$$

47±1 化學反應速率方程式：

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 0.1928 \times C_{RB-19}^{0.5} C_{OCl^-}^1 \dots\dots\dots (10)$$

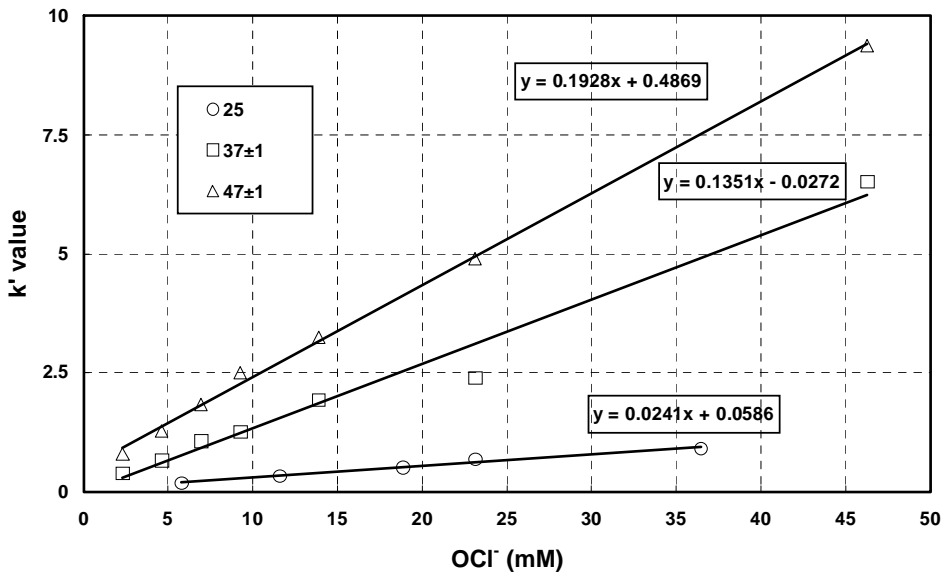


圖 11 不同溫度條件下反應常數與濃度關係

由推求出 OCl⁻ 氧化裂解有機染料之化學反應速率方程式，控制其化學反應發生之溫度，設定不同反應溫度分別為室溫 25 ；37±1 ；47±1 等 3 種不同溫度條件，利用阿瑞尼士方程式可推求化學反應之碰撞頻率與活化能。由圖 12 結果顯示其迴歸方程式為 $\ln(k) = 27.354 - 9213.9 \times (1/T)$ ，可知其 $\ln(A)$ 為

27.354 與 E_a/R 為 9213.9。因此該項化學反應之碰撞頻率 A 為 1.3884×10^{10} 與活化能 E_a 為 76.604 kJ/mole。所以 OCl^- 氧化裂解染料 RB-19 之完整化學反應速率方程式為：

$$-r_{\text{RB-19}} = -\frac{dC_{\text{RB-19}}}{dt} = 1.3884 \times 10^{10} \times e^{-\frac{76.604}{RT}} C_{\text{RB-19}}^{0.5} \times C_{\text{OCl}^-}^1 \dots\dots (11)$$

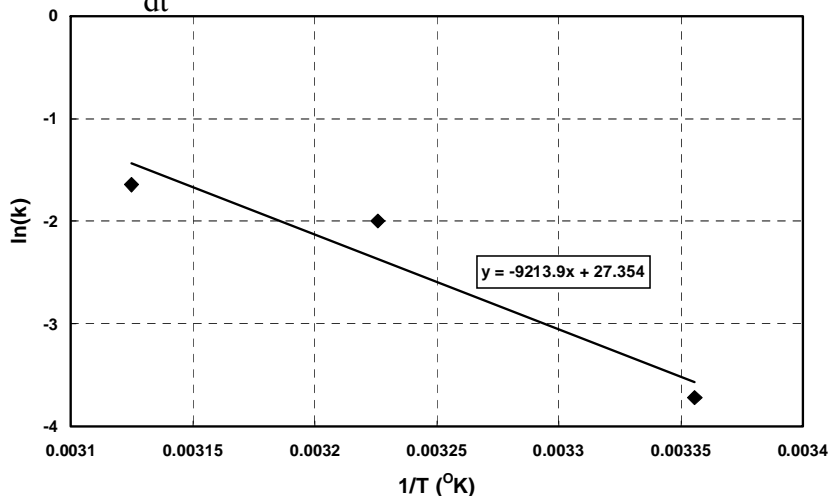


圖 12 不同溫度條件 ln(k)與溫度迴歸關係

4.反應數率常數 k 值與 pH 關係

分別以不同濃度之 OCl^- 調整其不同 pH 條件下，混合 0.1596 mM (100mg/L) 之 RB-19 染料，混合後以 UV/VIS 偵測其在波長在 601 nm 吸收值，並代入化學反應方程式中求出反應動力常數。由圖 13 結果可發現伴隨 pH 降低，其反應常數增加。該結果顯示當 OCl^- 調整在 pH = 3 - 7.5 之間，次氯酸根離子(OCl^-)轉變為次氯酸(HOCl)，且因 HOCl 的氧化強度大於 OCl^- 氧化強度之 80-200 倍，是故造成降低 pH 值時，反應常數伴隨 HOCl 比例的增加而加快，並符合如圖 13 所示中 HOCl/OCl^- 變化百分比中 HOCl 的變化趨勢。

14 有機反應性染料之氧化去色反應特性

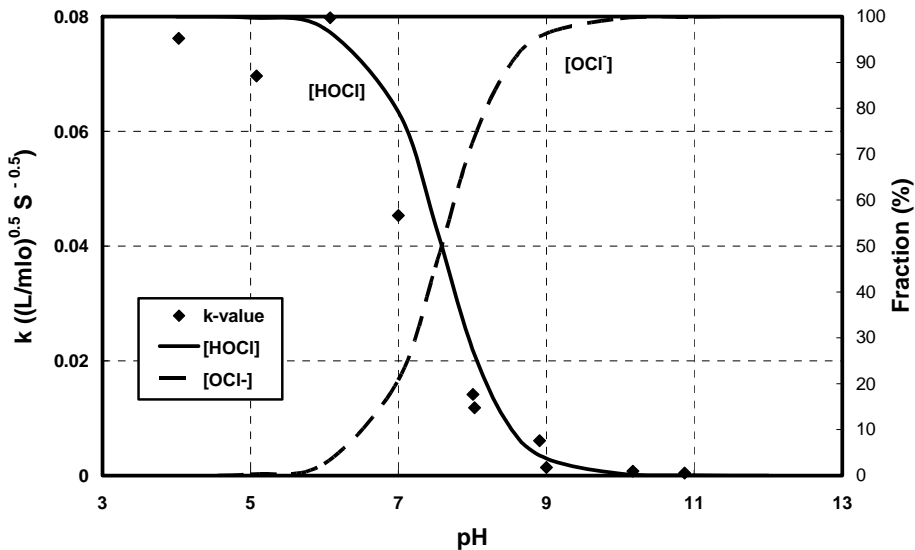


圖 13 不同 pH 條件反應常數變化關係

5. 化學需氧量(COD)與色度(Color)變化

將不同濃度(5~200mg/L) OCl^- 混合 50 mg/L RB-19，待混合後完全反應完全，分別測定其存在的化學需氧量(COD)與色度。實驗結果(如圖 14)明顯發現當添加 7.5mg/L 之 OCl^- 於染料中，可將去除染料色度達到放流水標準的 500 色度單位(Pt-Co unit) 此時色度去除率可達 80%左右；但當同濃度 OCl^- 僅可去除約 8% COD。此實驗結果顯示，當氧化裂解有機結構過程，首先針對染料結構鍵結中較弱的發色團進行去色降解。但當顏色去除後尚存在有機片段之結構式，該有機結構尚具有極高比例 COD 含量。此結果說明在氧化裂解過程中，並非將所有有機結構進行斷鍵氧化成 CO_2 ，若需將達到同時具有 80% COD 的去除效果，由上圖可知需添加約 80mg/L OCl^- 濃度方可達到同等去除效率。而此時所添加的 OCl^- 濃度則為原本去除色度的 5-6 倍濃度。

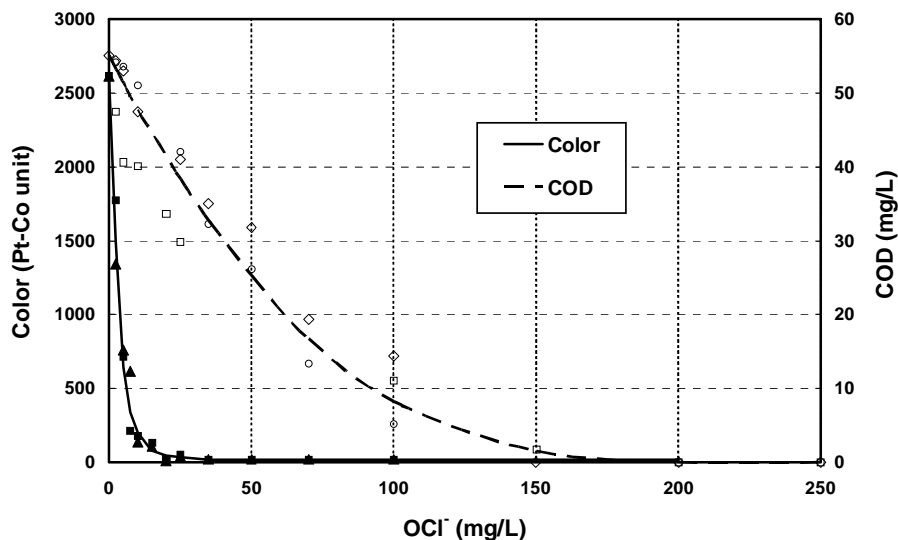


圖 14 不同濃度 OCl^- 裂解染料 RB-19 後之 COD 與色度變化

6. 染料裂解途徑

以低濃度(0.194, 0.292, 0.389mM)的 OCl^- 氧化裂解染料 0.0798 mM(50 mg/L) RB-19, 待反應完全完成後, 利用 LC-MS 圖譜分析裂解途徑。當由 LC-MS 結果顯示當染料裂解過程中, 首先裂解染料結構之 SO_4^{2-} 結構, 並將與產生去除顏色。當持續氧化裂解進行, 其染料裂解後片段則如圖 15 質譜儀所得結果, 由 LC-MS 鑑定可明確了解氧化裂解路徑主要區分為 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ 與 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NNaO}_6\text{S}_2$ 及 $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ 等三大類有機染料片段。D. Rajkumar⁽²⁸⁾利用電化學裂解有機染料 RB-19, 並以氣相層析質譜儀(GC-MS)探討裂解過程中之片斷有機結構, 由其研究結果中說明了 RB-19 裂解, 首先分裂成 1-amino anthraquinon 與 Benzene 2 大類。再由此 2 類物種結構再行細部裂解成細小結構成分。而依據我們所實驗之 LC-MS 圖譜結果中發現, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ 與 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NNaO}_6\text{S}_2$ 與 D. Rajkumar 研究結果相同。但因所使用 OCl^- 氧化劑含量極低, 在分裂途徑中尚存在 $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ 結構, 而此類結果可補齊 D. Rajkumar 裂解路徑之起始初步過程。

16 有機反應性染料之氧化去色反應特性

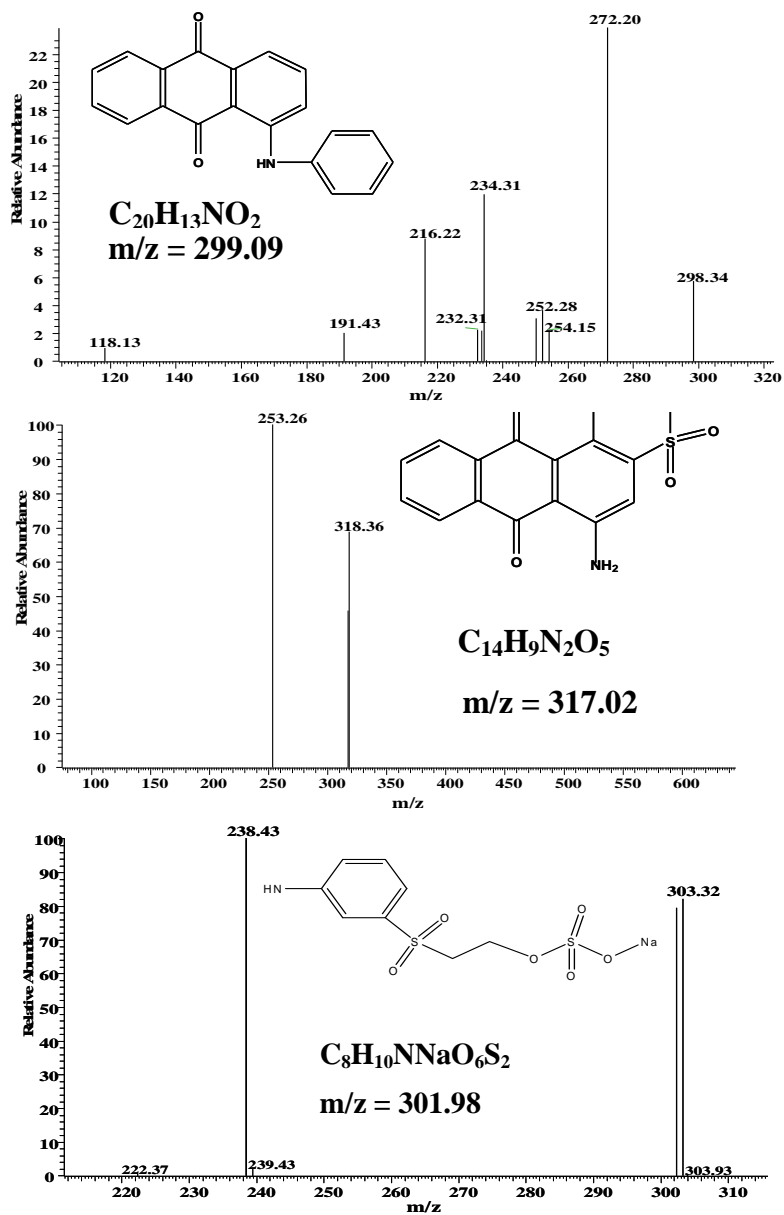


圖 16 OCl⁻ 裂解染料之部分結構質譜

四、結 論

- 1.藉由氧化還原電位滴定的結果，可確認商業用次氯酸鈉之實際 OCl^- 濃度，實際所含 OCl^- 濃度為 $2.38 \pm 0.018 \%$ 。
- 2.利用化學計量法推求染料與次氯酸根離子之化學裂解反應動力方程式：

$$-r_{\text{RB-19}} = -\frac{dC_{\text{RB-19}}}{dt} = 1.3884Z \times 10^{10} \times e^{-\frac{76.604}{RT}} C_{\text{RB-19}}^{0.5} \times C_{\text{OCl}^-}^1$$

- 3.伴隨 pH 值變小，次氯酸根離子逐漸轉變為次氯酸，染料被氧化裂解反應速率加快。反應常數值伴隨次氯酸比例增加而加快。
- 4.當原實驗用染料之色度去除達到 80%，COD 之去除僅 8%；但當要達到相同去除效果時，則需增加 OCl^- 濃度為原本濃度 5-6 倍以上。
- 5.由 LC-MS 結果顯示，染料裂解過程中，次氯酸根裂解染料結構為 $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ 與 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NNaO}_6\text{S}_2$ 及 $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ 等 3 類主要有機染料片段。

五、參考文獻

- 1.A.O. Zcan, C. Merog̃lu, Y. Erdog̃an, A.Zcan, "Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye Reactive Blue 19," J. Hazard. Mater. Vol. 140, pp. 173–179 .(2007)
- 2.Z. He, L. Lin, S. Song, M. Xia, L. Xu, H. Ying, J. Chen, "Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism," Separation and Purification Tech., Vol. 62, pp. 376-381. (2008)
- 3.X. Xu, H. Li a, W. Wang, J. Gu, "Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process," Chemosphere, Vol. 57, pp. 595-600. (2004)
- 4.P.A. Carneiro, R.F.P. Nogueira, M.V.B. Zanoni, "Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation," Dyes Pigments, Vol. 74, pp. 127–132. (2007)

18 有機反應性染料之氧化去色反應特性

- 5.S. Song, H.P. Ying, Z.Q. He, J.M. Chen, "Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis," *Chemosphere*, Vol.66, pp. 1782–1788. (2007)
- 6.T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, "The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II," *Dyes Pigments*, Vol. 54, pp. 67–78. (2002)
- 7.Lee, J.-W., et al., "Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes", *Dyes and Pigments*, Vol. 69, pp. 196-203. (2006)
- 8.F. Gahr, F. Hermanutz, W. Oppermann, "Ozonation – an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment," *Water Science and Tech.*, Vol. 30, pp. 255–263. (1994)
- 9.S.E. Law, J. Wu, M. Eiteman, "Ozone decolorization of cotton dyehouse wastewater," in *Proceedings of the ASAE Annual International Meeting*, Phoenix, Arizona, July 14–18. (1996)
- 10.P.C. Vandevivere, R. Biznchi, W. Verstraete, "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies," *J. Chemical Tech. Biotech.*, Vol. 72, pp. 289–302. (1998)
- 11.J.Wu, M. Eiteman, S.E. Law, "Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for treatment of reactive-dye wastewater," *J. Environ. Eng.*, Vol. 124 pp. 272–277. (1998)
- 12.Karcher, S., A. Kornmüller, and M. Jekel, "Removal of Reactive Dyes by Sorption/Complexation with Cucurbituril," *Water Science and Tech.*, Vol. 40, pp. 425-433.(1999)
- 13.F. Al-Momani, E. Touraud, J.R. Degorce-Dumas, J. Roussy, O. Thomas, "Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology*," *Chemistry*, Vol. 153 pp. 191–197. (2002)

- 14.M. Bayramoglu, M. Kobya, O.T. Can, M. Sozbir, "Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater," *Separation and Purification . Tech.* Vol. 37, pp. 117–125. (2004)
- 15.S Kim, C. Park, T.-H. Kim, J. Lee, S.-W. Kim, "COD reduction and decolorization of textile effluent using a combined process, " *J. Biosci. Bioeng.*, Vol. 95, No 1, pp. 102–105. (2003)
- 16.M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, "Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes," *J. Hazard. Mater.* Vol. 100, pp. 163–178. (2003)
- 17.S. Sirianuntapiboon, P. Srisornsak, "Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge, ," *Bioresource Technology* Vol. 98 pp. 1057–1066. (2007)
- 18.T. Omura, Y. Kayane, Y. Tezuka, "Design of chlorine-fast reactive dyes Part 1: The role of sulphonate groups and optimization of their positions in an arylazonaphthol system,"*J. Dyes and Pigments*, Vol. 20, pp. 227-246.(1992)
- 19.N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water:investigation of the effect of operational parameters," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 157, pp. 111–116. (2003)
- 20.J. Fernandez, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, "Factorial experimental design of orange II photocatalytic discolouration," *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol. 151, pp. 213–219. (2002)
- 21.L. Wojna'rovits, T. Pa'lfı, E. Taka'cs, "Kinetics and mechanism of azo dye destruction in advanced oxidation processes," *Radiation Physics and Chemistry* Vol. 76, pp. 1497–1501. (2007)
- 22.Krapfenbauer, K., Wolfger, H., Getoff, N., Hamblett, I., Navaratnam, S., "Pulse radiolysis and chemical analysis of azo dyes in aqueous solution,"*Inter. p-phenylazoaniline. Radiat. Phys. Chem.* Vol. 58, pp. 21–27.(2000)
- 23.El-Assy, N.B., El-Wakeel, E.-S.I., Fattah, A.A.A., "The degradation of triazo dye chlorantine fast green BLL in aqueous solution by gamma radiation-III," *Appl.*

20 有機反應性染料之氧化去色反應特性

- Radiat. Isot., Vol. 42, No 1, pp. 89–96. (1991)
24. Galindo, C., Kalt, A., “UV/H₂O₂ oxidation of azo dyes in aqueous media: evidence of a structure-degradability relationship,” *Dyes Pigments*, Vol. 42, pp. 199–207. (1999)
25. Shu, H.-Y., Chang, M.-C., “Development of rate expression for predicting decolorization of C.I. Acid Black 1 in a UV/H₂O₂ process,” *Dyes Pigments*, Vol. 70, pp. 31–37. (2006)
26. A.H. Gemeay, G. R. E.-Ghrabawy, A. B. Zaki, “Kinetics of the oxidative decolorization of Reactive Blue-19 by acidic bromate in homogeneous and heterogeneous media,” *Dyes and Pigments*, Vol. 73, pp. 90-97. (2007)
27. S. KIM, C. Park, T. Kim, J. LEE, S. KIM, “COD reduction and decolorization of textile effluent using a combined process,” *J. of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 95, pp. 102-105. (2003)
28. J. Wu, H. Doan, S. Upreti, “Decolorization of aqueous textile reactive dye by zone,” *Chemical Engineering J.*, Vol. 142, pp. 156-160. (2008)
29. W. Jo’z’wiak, M. Mitros, J. K-C, R. Tosik, “Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone with GC/MS analysis,” *Dyes and Pigments*, Vol. 74, pp. 9-16. (2007)
30. D. Rajkumar, B. Jo, J. Kim, “Electrochemical degradation of reactive blue 19 in chloride medium for treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compound,” *Dyes and Pigments*, Vol. 72, p. 1-7. (2007)
31. F. Zhang, A. Yediler, X. Liang, “Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation,” *Chemosphere*, Vol. 67, pp. 712–717. (2007)
32. Z. He, L. Lin, S. Song, M. Xia, L. Xu, H. Ying, J. Chen, “Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism,” *Separation and Purification Tech.*, Vol. 62, pp. 376-381. (2008)