

已改質光觸媒結合臭氧化程序處理染料廢水之反應行為研究 = Study on the decomposition of dye wastewaters by ozonation ...

賴佑昌、申永順

E-mail: 9805415@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究旨在以臭氧、臭氧/觸媒和臭氧結合光觸媒三種高級氧化程序處理酸性染料Acid Orange 8、Acid Blue 29和Acid Blue 113等染料廢水，探討反應系統中之溶液初始pH值、觸媒劑量效應和不同染料效應等操作因素對酸性染料去除率與反應速率之影響。此外研究係將進行Degussa P-25之光觸媒改質，將不同劑量之硝酸銀(AgNO₃)，以初濕含浸法和含浸法兩種製備方法，並交叉搭配熱還原法與光催化合成法製備金屬觸媒。結果以含浸法配合光催化合成法製備金屬觸媒，可有效的將銀原子披覆於觸媒表面。探討觸媒改質前後對液相中臭氧質傳與自解之影響，臭氧產生自解，致使飽和曲線有下降的趨勢，而臭氧的自解通常也代表著氧化能力的增加，原因在於能生成強氧化能力之氫氧自由基(OH·)。結果以改質觸媒5.0wt% Ag-TiO₂，於溶液pH值為3.0、觸媒添加劑量3.0g/L時，使臭氧飽和曲線下降的最為顯著。且此觸媒於臭氧溶液pH值3.0、5.0、7.0、9.0等條件下、觸媒添加劑量1.0g/L時，最能有效使臭氧產生自解。以O₃/Cata.程序處理酸性染料進行批次式反應時，添加金屬觸媒能使披覆於觸媒表面之銀原子催化臭氧反應生成氫氧自由基(OH·)，並攻擊吸附於觸媒表面之染料分子。在溶液pH值為3.0、5.0wt% Ag-TiO₂劑量1.0 g/L、Acid Orange 8初始濃度0.11mM、臭氧劑量5mg/L等反應條件下，對Acid Orange 8可得最佳反應速率。以O₃/UV/Cata.程序處理酸性染料進行批次式反應時，添加金屬觸媒在紫外光的激發下可產生電子與電洞對，披覆於觸媒表面之銀原子能快速的使電子與電洞對分離，電子會與吸附於觸媒表面之臭氧反應生成氫氧自由基(OH·)，並攻擊吸附於觸媒表面之染料分子。在溶液pH值為3.0、5.0wt% Ag-TiO₂劑量1.0 g/L、Acid Orange 8初始濃度0.11mM、臭氧劑量5mg/L等反應條件下，對Acid Orange 8可得最佳反應速率。本研究比較三種高級氧化程序，以臭氧結合光觸媒程序對酸性染料之去除擁有最佳之反應速率，其次為臭氧/觸媒程序，而純臭氧程序為最差。

關鍵詞：高級氧化程序、酸性染料、含浸法、光觸媒、光催化合成法

目錄

封面內頁	簽名頁	授權書	iii	中文摘要	iv	英文摘要	vi	誌謝	viii	目錄	ix	圖目錄	xv	表目錄	xxvi	第一章前言	1	1.1研究動機	1	1.2研究目的	3	第二章理論背景與文獻回顧	5	2.1染整廢水	5	2.1.1染整廢水簡介	5	2.1.2染料之分類	8	2.1.3染料之化學結構及發色原理	11	2.1.4染整廢水水質特性及現行法規規範	12	2.2臭氧之相關特性與反應機制	15	2.2.1臭氧物理化學性質	15	2.2.2臭氧之自解行為	17	2.2.3臭氧之質傳行為	18	2.2.4臭氧之反應行為	20	2.2.5臭氧相關文獻整理	24	2.3光分解反應程序之理論	27	2.3.2光化學之反應理論	29	2.3.3臭氧/紫外光程序之反應機制	34	2.3.4臭氧/觸媒程序之反應機制	37	2.4光觸媒反應程序之理論	39	2.4.1光觸媒之特性及應用	39	2.4.2光觸媒表面吸附現象	46	2.4.3臭氧/光觸媒程序	52	2.4.4臭氧/光觸媒程序文獻整理	54	2.5光觸媒之製備與改質	61	2.5.1光觸媒之製備方法	61	2.5.2光觸媒之改質文獻整理	62	第三章研究目的與架構	69	第四章實驗程序與設備	71	4.1實驗設備與儀器	71	4.2實驗藥品	72	4.3實驗裝置	73	4.4本研究染料之基本性質	74	4.5實驗步驟	75	4.5.1光觸媒改質製備	75	4.5.2背景實驗	77	4.5.3臭氧質傳實驗	78	4.5.4以臭氧程序處理染料水溶液	79	4.5.5以臭氧/觸媒程序處理染料水溶液	79	4.5.6以臭氧/光觸媒程序處理染料水溶液	80	4.6分析測定方法	82	4.6.1臭氧測定方法	82	4.6.2掃描式電子顯微鏡	84	4.6.3能量分散式X-射線光譜儀	84	4.7各染料之檢量線製作	85	第五章結果與討論	88	5.1背景實驗	88	5.1.1液相中染料穩定性實驗	88	5.1.2紫外光直接光解染料實驗	89	5.1.3觸媒直接吸附染料實驗	90	5.1.4二氧化鈦之定性分析	93	5.2觸媒改質與製備	96	5.2.1觸媒改質之製備方法	96	5.2.1.1初濕含浸法配合熱還原法	96	5.2.1.2含浸法配合熱還原法	97	5.2.1.3含浸法配合光催化合成法	100	5.2.2光催化合成法之光照時間對觸媒表面銀原子含量之影響	107	5.3臭氧於液相中之質傳行為	113	5.3.1單純臭氧質傳行為	113	5.3.1.1臭氧劑量效應	114	5.3.1.2溶液pH值效應	115	5.3.2添加觸媒對臭氧質傳之影響	117	5.3.2.1添加TiO ₂ 對臭氧質傳之影響	117	5.3.2.2添加0.5wt% Ag-TiO ₂ 對臭氧質傳之影響	119	5.3.2.3添加2.0wt% Ag-TiO ₂ 對臭氧質傳之影響	121	5.3.2.4添加5.0wt% Ag-TiO ₂ 對臭氧質傳之影響	123	5.3.4綜合比較	125	5.4臭氧於液相中之自解行為	130	5.4.1單純臭氧自解行為	131	5.4.2添加觸媒對臭氧自解之影響	134	5.4.2.1添加TiO ₂ 對臭氧自解之影響	134	5.4.2.2添加5.0wt% Ag-TiO ₂ 對臭氧自解之影響	138	5.4.3綜合比較	141	5.5臭氧程序處理染料廢水	149	5.5.1溶液初始pH值效應	149	5.5.2不同染料種類	152	5.6O ₃ /Cata.程序處理染料廢水	154	5.6.1以O ₃ /TiO ₂ 程序處理染料廢水	154	5.6.1.1溶液初始pH值效應	154	5.6.1.2觸媒劑量效應	158	5.6.1.3不同染料種類	160	5.6.2以O ₃ /0.5wt% Ag-TiO ₂ 程序處理染料廢水	163	5.6.2.1溶液初始pH值效應	163	5.6.2.2觸媒劑量效應	167	5.6.2.3不同染料種類	169	5.6.3以O ₃ /2.0wt% Ag-TiO ₂ 程序處理染料廢水	171	5.6.3.1溶液初始pH值效應	171	5.6.3.2觸媒劑量效應	176	5.6.3.3不同染料種類	176	5.6.4以O ₃ /5.0wt% Ag-TiO ₂ 程序處理染料廢水	178	5.6.4.1溶液初始pH值效應	178	5.6.4.2觸媒劑量效應	181	5.6.4.3不同染料種類	181	5.6.5綜合比較	181
------	-----	-----	-----	------	----	------	----	----	------	----	----	-----	----	-----	------	-------	---	---------	---	---------	---	--------------	---	---------	---	-------------	---	------------	---	-------------------	----	----------------------	----	-----------------	----	---------------	----	--------------	----	--------------	----	--------------	----	---------------	----	---------------	----	---------------	----	--------------------	----	-------------------	----	---------------	----	----------------	----	----------------	----	---------------	----	-------------------	----	--------------	----	---------------	----	-----------------	----	------------	----	------------	----	------------	----	---------	----	---------	----	---------------	----	---------	----	--------------	----	-----------	----	-------------	----	-------------------	----	----------------------	----	-----------------------	----	-----------	----	-------------	----	---------------	----	-------------------	----	--------------	----	----------	----	---------	----	-----------------	----	------------------	----	-----------------	----	----------------	----	------------	----	----------------	----	--------------------	----	------------------	----	--------------------	-----	-------------------------------	-----	----------------	-----	---------------	-----	---------------	-----	----------------	-----	-------------------	-----	------------------------------------	-----	--	-----	--	-----	--	-----	-----------	-----	----------------	-----	---------------	-----	-------------------	-----	------------------------------------	-----	--	-----	-----------	-----	---------------	-----	----------------	-----	-------------	-----	----------------------------------	-----	---	-----	------------------	-----	---------------	-----	---------------	-----	---	-----	------------------	-----	---------------	-----	---------------	-----	---	-----	------------------	-----	---------------	-----	---------------	-----	---	-----	------------------	-----	---------------	-----	---------------	-----	-----------	-----

較185 5.6.5.1溶液初始pH值效應185 5.6.5.2觸媒劑量效應190 5.7臭氧結合光觸媒程序處理染料廢水194 5.7.1以O₃/UV/TiO₂程序處理染料廢水194 5.7.1.1溶液初始pH值效應194 5.7.1.2觸媒劑量效應198 5.7.1.3不同染料種類200 5.7.2以O₃/UV/0.5 wt% Ag-TiO₂程序處理染料廢水202 5.7.2.1溶液初始pH值效應202 5.7.2.3不同染料種類209 5.7.3以O₃/UV/2.0 wt% Ag-TiO₂程序處理染料廢水211 5.7.3.1溶液初始pH值效應211 5.7.3.2觸媒劑量效應214 5.7.3.3 不同染料種類216 5.7.4 以O₃/UV/5.0 wt% Ag-TiO₂程序處理染料廢水218 5.7.4.1溶液初始pH值效應218 5.7.4.2觸媒劑量效應222 5.7.4.3不同染料種類224 5.7.5各反應系統之綜合比較226 5.7.5.1溶液初始pH值效應226 5.7.5.2觸媒劑量效應231 第六章結論與建議236 6.1結論236 6.2建議237 參考文獻238

參考文獻

- 1.和田洋六, 水處理技術(應用篇), 地人書館(1992)。
- 2.經濟部環保署工業減廢聯合輔導小組, 「工業減廢技術手冊1-染整工業」, 第20-43頁(1993)。
- 3.經濟部環保署工業減廢聯合輔導小組, 「工業減廢技術手冊4-染整工業」, 第21-23頁(1995)。
- 4.顧洋, “紫外線/臭氧化程序在廢水處理上之應用”, 工業污染防治第十四卷, 第四期, 第248-261頁(1995)。
- 5.台灣區綿布/絲綢印染整理工業同業公會, 「染整業1998年放流水標準合理性修訂之研議」, (1999)。
- 6.經濟部工業局編印, 「染整業污染防治與環境管理系統實務手冊」, (2002)。
- 7.徐新華, 趙傳榮, 「水與廢水的臭氣處理」, 化學工業出版社(2003)。
- 8.呂宗昕, 「圖解奈米科技與光觸媒」, 商周出版(2003)。
- 9.田博史, 「光觸媒圖解」, 商周出版(2003)。
- 10.行政院環境保護署, 「中華民國法規資料中心」, 網址 <http://law.epa.gov.tw/zh-tw/> (2008)。
- 11.殷榮聖, 「以紫外線/臭氧化程序處理2-氯酚溶液反應行為之研究」, 碩士論文, 國立台灣工業技術學院化工所(1994)。
- 12.莊英良, 「以紫外線/二氧化鈦程序分別處理含六價鉻及亞素靈水溶液反應行為之研究」, 碩士論文, 國立台灣工業技術學院化學工程技術研究所(1996)。
- 13.方長福, 「染整廢水以新型反應器進行臭氣脫色研究」, 碩士論文, 國立台灣工業技術學院化工所(1997)。
- 14.林鴻祥, 「臭氣的質傳行為對臭氣及紫外線/臭氧化程序處理福瑞松水溶液之影響」, 碩士論文, 國立台灣工業技術學院化工所(1997)。
- 15.洪佳敬, 「以臭氣相關程序處理含酚類水溶液反應及臭氣質傳行為之研究」, 碩士論文, 國立台灣科技大學化工所(1998)。
- 16.申永順, 「以高級氧化程序處理揮發性有機污染物反應行為及光反應器設計之研究」, 博士論文, 國立台灣科技大學化工所(1998)。
- 17.賴朝文, 「新型捲氣式反應器之臭氣質傳研究」, 碩士論文, 國立台灣科技大學化學工程研究所(1999)。
- 18.陳修斌, 「氣泡形成對臭氣質傳及其對含2-氯酚水溶液分解反應行為之影響」, 碩士論文, 國立台灣科技大學化學工程研究所(2000)。
- 19.楊平義, 「金屬離子對臭氣分解2-氯酚效能增進之探討與研究」, 碩士論文, 國立交通大學環境工程研究所(2000)。
- 20.王登楷, 「以高級氧化程序處理揮染整廢水之光反應器設計研究」, 碩士論文, 大葉大學環工所(2001)。
- 21.曾怡享, 「奈米金屬氧化鈦觸媒光催化還原二氧化碳」, 博士論文, 國立台灣大學化學工程研究所(2003)。
- 22.曾裕森, 「在臭氣程序中添加二氧化鈦及二氧化錳對處理甲酚水溶液之影響」, 碩士論文, 國立台灣科技大學化學工程研究所(2004)。
- 23.許凱鈞, 「以催化臭氣程序處理含有機物廢水之質傳與反應行為研究」, 碩士論文, 大葉大學環境工程學系研究所(2006)。
- 24.陳聖翰, 「異相臭氣催化反應對草酸降解之研究」, 碩士論文, 逢甲大學環境工程與科學學系研究所(2007)。
- 25.Abe, K. and Tanaka, K., “Effect of Fe²⁺ on UV-illuminated Ozonation of Nitrophenolic Compounds”, *Chemosphere*, Vol. 38, pp. 2747-2752 (1999)。
- 26.Agustina, T. E., Ang, H. M., and Vareek, V. K., “A review of Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Wastewater Treatment”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 6, pp. 264-273 (2005)。
- 27.Bulanin, K. M., Lavalley, J. C., and Tsyganenko, A. A., “Catalytic Ozonation of Oxalic Acid in an Aqueous TiO₂ Slurry Reactor”, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, Vol. 99, pp. 10294(1995)。
- 28.Bouzazam, A., and Laplanche, A. “Photocatalytic Degradation of Toluene in the Gas Phase: Comparative Study of Some TiO₂ Supports”, *Journal of photochemistry and PhotoBiology A: Chemistry*, Vol. 150, pp. 207-212 (2002)。
- 29.Beltran, F. J., Rivas, F. J. and Montero-de-Espinosa, R., “Catalytic Ozonation of Oxalic Acid in an Aqueous TiO₂ Slurry Reactor”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 39, pp. 221-231 (2002)。
- 30.Choi, W., Termin, A., and Hoffmann, M.R., “The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂:Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics” *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, pp. 13669-13679 (1994)。
- 31.Chedeville, O., Debacq, M., Almanza, M. F., and Porte, C., “Use of an Ejector for Phenol Containing Water Treatment by Ozonation”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 57, pp. 201-208 (2007)。
- 32.Chen, Y.S., Zhang, X. S., Dai, Y.C. and Yuan, W. K., “Pulsed High-Voltage Discharge Plasma for Degradation of Phenol in Aqueous Solution”, *Separation and Purification Technology*, Vol.34, pp. 5-12 (2004)。
- 33.Chu, L. B., Xing, X. H., Yu, A. F., Zhou, Y. N., Sun, X. L., and Jurcik, B., “Enhanced Ozonation of Simulated Dye Wastewater by Microbubbles”, *Chemosphere*, Vol. 68, pp. 1854-1860 (2007)。
- 34.Dussert, B. W., and “Advanced Oxidation:Ultraviolet Light Helps Advanced Oxidation Technologies Outshine Other Treatment Systems for Organics in Wastewater and Groundwater”, *Industrial Wastewater*, pp.29-35 (1997)。
- 35.Grau, P., “Textile Industry Wastewaters Treatment”, *Water Science and Technology*, Vol. 24, pp. 97-103 (1991)。
- 36.Gao, Min-Tian., Hirata, Makoto., Takashi, Hirokazu., and Hano, Tadashi., “Ozone Mass Transfer in a New Gas – Liquid Contactor – Karman Contactor”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 69, pp. 145-149 (2005)。
- 37.Gupta, A. K., Anjali, P., and C.Sahoo., “Photocatalytic Degradation of a Mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red Dye in Aqueous Suspensions Using Ag⁺ Doped TiO₂”, *Dye and Pigments*, Vol. 69, pp. 224-232 (2006)。
- 38.Hoigne, J., and Bader, H., “Rate Constants of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-I.Dissociated Organic Compounds”, *Water Research*, Vol. 17, pp. 173-183 (1983)。
- 39.Hoigne, J., and Bader, H., “Rate Constants of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water- .Dissociated Organic Compounds”, *Water Research*, Vol. 17, pp. 185-194 (1983)。
- 40.Horikoshi, S., Watanabe, N., Onishi, H., Hidaka, H., and Serpone, N., “Photodecomposition of Nonylphenol Polyethoxylate Surfactant in a Cylindrical Photoreactor with TiO₂ Immobilized

Fiberglass Cloth ” , Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 37, pp.117-129 (2002). 41.Hernandez -Alonso, M. D., Coronado, J. M., Maira, A. J., Soria, J., Loddó, V., and Augugliaro, V., “ Ozone Enhanced Activity of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions for Photocatalytic Oxidation of Free Cyanide Ions ” , Applied Catalysis B, Environmental, Vol. 39, pp. 257-267(2002). 42.Jones, B. M., Langlois, G. W., and Sakaji, R. H., “ Effect of Ozonation and UV Irradiation on Biorefractory Organic Solutes in Oil Shale Retort Water ” , Environmental Program, Vol. 4, pp. 252 (1985). 43.Kin, K. T., DeGenova, J., and Shadman, F., “ Oxidation of Organic Impurities in the Recycle and Reclaim Loops of Ultra-Pure Water Plant ” , Clean Processes, Vol. 1, pp. 31-38 (1998). 44.Kopf, P., Gilbert, E., and Eberle, S. H., “ TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Monochloroacetic Acid and Pyridine: Influence of Ozone ” , Journal of Photobiology A: Chemistry, Vol. 136, pp. 163-168 (2000). 45.Kidak, R., and Ince, N.H., “ Catalysis of Advanced Oxidation Reactions by Ultrasound: A Case Study with Phenol ” , Journal of Hazardous Materials, Vol. 146, pp. 630-635 (2007). 46.Lewis, W., and Whitman, W. G., “ Principles of Gas Absorption ” , Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 16, pp. 1215-1219 (1924). 47.Lin, S.H. and Yeh, K.L., “ Looking to Treat Wastewater Try Ozone ” , Chemical Engineering., May, pp. 112-116 (1978). 48.Langlais, B., Reckhow, D. A., and Brink, D. R., “ Ozone in Water Treatment Application and Engineering ” , Lewis, Michigan, U.S.A. (1991). 49.Legube, B., and Karpel Vel Leitner, N., “ Catalytic Ozonation: a Promising Advanced Oxidation Technology for Water Treatment ” , Catalysis Today, Vol. 53, pp. 61-72(1999). 50.Leiknes, T., Phattaranawik, J., Boller, M., Gunten, U. Von., and Pronk, W., “ Ozone Transfer and Design Concepts for NOM Decolourization in Tubular Membrane Contactor ” , Chemical Engineering Journal, Vol. 111, pp. 53-61 (2005). 51.Li, L., Zhu, W., Chen, L., Zhang, P., and Chen, Z., “ Photocatalytic Ozonation of Dibutyl Phthalate Over TiO₂ Film ” , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 175, pp. 172-177 (2005). 52.Lackey, Laura W., Mines, Richard O., McCreanor, and Philip T., “ Ozonation of Acid Yellow 17 Dye in a Semi-Batch Bubble Column ” , Journal of Hazardous Materials B, Vol. 138, pp. 357-362 (2006). 53.Lopez-Lopez, A., Pic, J.-S., Benbelkacem, H., and Debellefontaine, H., “ Influence of t-butanol and of pH on Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in an Ozonation Process ” , Chemical Engineering and Processing, Vol. 46, pp. 649-655 (2007). 54.Lopez-Lopez, A., Pic, J.S., and Debellefontaine, H., “ Ozonation of Azo Dye in a Semi-Batch Reactor: A Determination Of the Molecular and Radical Contributions ” , Chemosphere, Vol. 66, pp. 2120-2126 (2007). 55.Marco, A., Esplugas, S., and Saum, G., “ How and Why Combine Chemical and Biological Processes for Wastewater Treatment ” , Water Science and Technology, Vol. 35, pp. 321-327 (1997). 56.Ma, C.W. and Chu, W., “ Photodegradation Mechanism and Rate Improvement of Chlorinated Aromatic Dye in Non-ionic Surfactant Solutions ” , Water Research, Vol.35, pp.2456-2459 (2001). 57.Martin, M. A., Raposo, F., Borja, R., and Martin, A., “ Kinetic Study of the Anaerobic Digestion of Vinasse Pretreated with Ozone, Ozone Plus Ultraviolet Light in the Presence of Titanium Dioxide ” , Process Biochemistry, Vol. 37, pp. 699-706 (2002). 58.Muthukumar, M., and Selvakumar, N., “ Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation ” , Dye and Pigments, Vol. 62, pp. 221-228 (2004). 59.Ollis, D. F., “ Comparative Aspects of Advance Oxidation Process ” , Paper presented at ACS , I & EC Division Special Sym., Atlanta Georgia, Oct. 1-3 (1991). 60.Obee, T. N., and Hay, S.O., “ Effects of Moisture and Temperature on the Photooxidation of Ethylene on Titania ” , Environmental Science and Technology, Vol.31, pp.2034 -2038(1997). 61.Pengyi, Z., Fuyan, L., Gang, Y., Qing, C., Wanpeng, Z., “ A comparative Study on Decomposition of Gaseous Toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV ” , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry Vol. 156, pp. 189-194 (2003). 62.Sotelo, J. L., Beltran, F. J., Benitez, F. J., and Beltran-Heredia, J., “ Ozone Decomposition in Water: Kinetic Study ” , Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 26, pp. 39-43 (1987). 63.Shu, H. Y. and Huang, C. R., “ Degradation of Commercial Azo Dyes in Water Using Ozonation and UV Enhanced Ozonation Process ” , Chemosphere, Vol. 31, pp. 3813-3825 (1995). 64.Sanchez, L., Peral, J., Domenech, X., “ Aniline Degradation by Combined Photocatalysis and Ozonation ” , Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 19, pp. 59-65 (1998). 65.Song, K. Y., Kwon, Y. T., Choi, G. J., and Lee, W. I., “ Photocatalytic Activity of Cu/TiO₂ with Oxidationstate of Surface Loaded Copper ” , Bulletin of the Korean Chemical Society 20, pp. 975 (1999). 66.Sahoo, C., Gupta, A.K., and Anjali Pal., “ Photocatalytic Degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on Silver Ion Doped TiO₂ ” , Dye and Pigments, Vol. 66, pp. 189-196 (2005). 67.Sobana, N., Muruganadham, M., and Swaminathan, M., “ Nano-Ag Particles Doped TiO₂ for Efficient Photodegradation of Direct Azo Dyes ” , Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 258, pp. 124-132 (2006). 68.Senthilkumaar, S., Porkodi, K., Gomathi, R., Geetha Maheswari, A., and Manonmani, N., “ Sol-gel Derived Silver Doped Nanocrystalline Titania Catalysed Photodegradation of Methylene Blue from Aqueous Solution ” , Dye and Pigments, Vol. 69, pp. 22-30 (2006). 69.Seery, M. K., George, R., Floris, P., Pillai, S. C., “ Silver Doped Titanium Dioxide Nanomaterials for Enhanced Visible Light Photocatalysis ” , Journal of Photobiology A: Chemistry, Vol. 189, pp. 258-263 (2007). 70.Sun, L., Lu, H., Zhou, J., “ Degradation of H-acid by Combined Photocatalysis and Ozonation Processes ” , Dye and Pigments, Vol. 76, pp. 604-609 (2008). 71.Tomiyasu, H., Fukutomi, H., and Gordon, G., “ Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution ” , Inorganic Chemistry, Vol. 24, pp. 2962-2974 (1985). 72.Villasenor, J., Reyes, P., and Pecchi G., “ Catalytic and Photocatalytic Ozonation of Phenol on MnO₂ Suooortid Catalysts ” , Catalysis Today, Vol. 76, pp. 121-131 (2002). 73.Yang, Y., Ma, J., Qin, Q., Zhai, X., “ Degradation of Nitrobenzene by Nano-TiO₂ Catalyzed Ozonation ” , Journal of Molecular Catalysis: A Chemical, Vol. 267, pp. 41-48 (2007). 74.Yang, X., Xu, L., Yu, X., and Guo, Y., “ One-Step Preparation of Silver and Indium Oxide Co-Doped TiO₂ Photocatalyst for the Degradation of Rhodamine B ” , Catalysis Communications, Vol. 9, pp. 1224-1229 (2008).