محله علمی - بژوہشی "موادیرانرژی " سال یازد بهم، شاره ۲، شاره بیایی ۳۰، تابسان ۹۵: ص ۶۹-۵۳

تخریب فتوکاتالیزوری۱،۱- دی متیل هیدرازین در محیط آبی

توسط نانو فتوكاتاليزور قابل بازيافت تيتانيا

هادی رضایی وحیدیان^۱، علیرضا زارعی^۲، علیرضا سلیمانی^۳ ۱- دانشجوی دکتری ۲- دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران ۳- استادیار دانشگاه ملایر (تاریخ وصول: ۹۴/۱۰/۱۳، تاریخ پذیرش:۹۶/۱۳/۳)

چکیدہ

ا وا - دی متیل هیدرازین (UDMH) به عنوان سوخت مایع مو شک بوده و ترکیبی با سمیت بالا / ست. در این تحقیق، تخریب این ترکیب در محلول آبی از طریق اکسایش فتوکاتالیزوری با استفاده از کاتالیزور قابل بازیافت (FST) Fe3O4@SiO2@SiO2 در حضور پراکسید هیدروژن و پرتو فرابنفش (UV/FST/H2O2) مورد برر سی قرار گرفته است. فرایند در یک راکتور سو سپانسیونی مجهز به یک لامپ C-UV، W ۱۵۰ انجام شده است. از روش های رسوبی و سل ژل برای سنتز کاتالیزور استفاده شد و برای آنالیز آن روش های میکرو سکوپ الکترونی عبوری TAB، پراش پرتو ایکس ARD طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR و روش بررسی خواص مغناطیسی NSV مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه TII و روش بررسی خواص مغناطیسی NSV مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند مانند غلظت پراکسید هیدروژن، مقدار کاتالیزور و Hp از روش پا سخ سطح استفاده شد. آنالیز کل کرین آلی TOC برای تعیین میزان تخریب و معدنی سازی استفاده شد. نتایج نشان داد که معدنی سازی ۵۰ از UDMH به میزان ۲۹٪ با استفاده از هر ملی می کروس ۲۰ پرای کراری پراکسید هیدروژن در ۲ H بعد از ۱۲۰ دقیقه محقق میگردد.

واژههای کلیدی: دی متیل هیدرازین نامتقارن، حذف، فتو کا تالیزور مغناطیسی، تیتانیا، طراحی تر کیب مرکزی ، فرایند اکسیایش پیشرفته.

Photocatalytic Decomposition of 1,1-Dimethyl Hydrazine in Aqueous Media by Recyclable Titania Nano Photocatalyst

H. Rezaei-Vahidian, A. R. Zarei*, A. R. Soleymani Maleke Ashtar University of Technology, Tehran (*Received:1 /3/2016, Accepted:23 /5/2016*)

Abstract

1,1-Dimethylhydrazine (UDMH) is a toxic compound that is used as liquid fuel in missile. In this work, decomposition of UDMH in aqueous solution via photocatalytic oxidation procedure using $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ (FST) as recyclable photocatalyst in the presence of hydrogen peroxide and UV radiation has been investigated. The process was performed in a suspension reactor equipped with a UV-C lamp (150 W). Precipitation and sol gel methods have been applied for the synthesis of catalyst, characterization of which was performed using X-ray diffraction XRD, Fourier transform infrared FTIR, transmission electron microscopy TEM, and vibrating sample magnetometer VSM instruments. Effective parameters such as hydrogen peroxide concentration, amount of catalyst, and pH were optimized using response surface method. TOC analysis was used for determination of the amount of mineralization. The results showed that the mineralization of 50 ppm UDMH solution of about 79% can be performed using 85 ppm of FST, 800 ppm of H₂O₂ at pH=7 after 120 min.

Keywords: Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine, Decontamination, Magnetic Photocatalyst, Titania, Central Composite Design, Advanced Oxidation Process, UDMH.

* Corresponding Author E-mail: zarei128@gmail.com

۱– مقدمه

دی متیل هیدرازین نامتقارن (UDMH) یکی از مشتقات هیدرازین است که به عنوان سوخت در صنایع نظامی مورد استفاده قرار می لیرد[۱]. UDMH مایعی بی نگ با UDMH مایعی بی نگ با UDMH گیرد[۱]. است که نشاندهنده سمیت ماده است. حلالیت این ترکیب در آب در ۲۰°C دارای ۱۰۰۰ گرم بر لیتر است و همین حلالیت بالا باعث نفوذ این ماده به منابع آبی و بروز مشکلات زیستمحیطی می شود [۲]. برای حذف UDMH از محیط آبی از روشهای فیزیکی مانند جذب توسط کربن فعال[۳] استفاده شده است. یکی از روشهای مؤثر در تصفیه پسابهای سمی، روشهای اکسایش پیشرفته می با شند. در این روش رادیکال های فعال تولید شـده و این رادیکال ها، آلاینده های آلی را تخريب و به مواد معدنی با سهیت کمتر یا غیر سهی تبدیل مى كنند [۴]. روش هايى مانند اكسايش كاتاليزورى توسط پراكسيد هیدروژن و فنتون [۵, ۶]، اکسایش توسط پراکسید تولید شده به روش حفرهزایی^۲[۷] و اکسایش توسط پرسولفات[۸] به عنوان روش اکسایش ییشرفته برای حذف UDMH استفاده شده است. لازم به ذکر است که در بیشتر این گزارشها به موضوع معدنی شدن UDMH پرداخته نشده است. در مسیر اکسایش UDMH اگر اکسنده ضعیفی استفاده شود، ماده پایدار نیتروزو دی متیل آمین (NDMA) به عنوان حد واسط تشــکیل میشــود، که به مراتب سـمیتر از UDMH بوده و خطر سرطانزایی آن اثبات و در زمره خطرناکترین مواد آلی طبقهبندی گردیده است[۹, ۱۰]. بنابراین استفاده از اکسنده قوی به منظور معدنی شدن این ماده ضروری است. رادیکال هیدروکسیل یکی از اکسندههای قوی در فرایندهای مبتنی بر اکسایش پیشرفته است. یکی از پر کاربردترین راههای تولید این اکسنده استفاده از فرایند فتوکاتالیزوری با استفاده از کاتالیزور تیتانیا است[۱۱]. اندازه ذرات یک فتوکاتالیزور تأثیر زیادی بر میزان شـکاف انرژی آن دارد. با کوچکتر شـدن اندازه ذرات، پهنای شکاف نوار انرژی افزایش پیدا می کند و قدرت کاهندگی و اکسندگی آن بیشتر خواهد شد[۱۲]. همچنین کاتالیزوری که دارای سطح ویژه زیاد با شد فعالیت زیادی خواهد دا شت. نانو ذرات دارای این ویژگی بوده و همچنین به راحتی در فاز مایع پخش می شوند. استفاده از نانو ذرات به ویژه بهروش سوسیانسیونی مشکلاتی را بهوجود می آورد. به عنوان مثال، جداسازی نانو ذرات بعد از فرایند به سختی قابل انجام بوده و هزینهبر است. از طرفی با ورود نانوذرات به محیط زیست، اخیراً آلایندههای نانو به عنوان یک آلاینده جدید مطرح شـده و مورد توجه قرار گرفتهاند. این ذرات می توانند برای موجودات زنده سـمی باشند[۱۳]. از طرف دیگر تولید کاتالیزورهای نانو هزینهبر است و از دید صينعتى بايد آنها را بازيافت كرده و دوباره مورد اسيتفاده قرار داد. بهمنظور جلوگیری از ورود نانوذارت به محیط زیست و بازیافت آنها در

مجله علمی ــ پژوهشی «مواد پرانرژی»؛ سال یازدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۵

برخی موارد نانوذرات را بر روی بسترهای مختلفی تثبیت میکنند[۱۴]. استفاده از بستر ثابت باعث كاهش سطح ویژه نانوكاتالیزور شده ودرنتيجه بازده كم خوا هد شــد. به طوركلي اســت فاده از روش سو سپانسیونی به دلیل بازده بالاتر برای محققین جذابتر است. جهت غلبه بر مشكل بازيافت نانو ذرات و حفظ سيستم سوسپانسيوني ميتوان از نانوذرات مغناطیسی استفاده کرد و در انتهای واکنش با استفاده از یک آهنربای خارجی بهراحتی نانوذرات مغناطیسی را از مخلوط واکنش جداسازی کرد[۱۵, ۱۶]. امروزه بهینهسازی فرایندها مخصوصاً فرایندهای تصفیه به روشهای آماری انجام می شود. در این بین روش پاسخ سطح که یکی از روشهای آماری و شناخته شده برای مدل سازی در نرمافزار طراحی آزمایش است، از پر کاربردترین روش های آماری است. این روش شامل چندین حالت طراحی مختلف است که یکی از پرکاربردترین آنها روش طراحی ترکیب مرکزی است که به دلیل داشتن ۵ سطح برای متغیرها روش قدرتمندی برای مدل سازی و بهینه سازی فرایندهای تصفیه آب و پساب است[۱۷-۱۹]. در این روشها فرایند توسط یک مدل ریاضی بیان می شود که این مدل فرایند را در محدوده مورد بررسی پیشبینی میکند.

در این کار ضمن بهره گیری از مزایای سیستم سوسپانسیونی، از کاتالیزوری ویژه که دارای دو مشخ صهی نانو بودن و مغناطی سی بودن است، برای معدنی کردن UDMH استفاده شده است. برای است کاتالیزور از روش ر سوبی و سل ژل ا ستفاده شده است. برای افزایش بازده فرایند فتو کاتالیزوری و همچنین بازده معدنی شدن است. فرایند پراکسید هیدروژن به عنوان اکسنده کمکی استفاده شده است. فرایند به روش پاسخ سطح که یکی از روشهای طراحی آزمایش است، مدل سازی و بهینه شد. در این فرایند پارامترهای مؤثر از قبیل Hq مقدار کاتالیزور و مقدار پراکسید هیدروژن برر سی و بهینه سازی شده است. همچنین کارایی فرایند در حذف UDMH از پساب صنعتی نیز مورد برر سی قرار گرفته است. به منظور برر سی میزان معدنی شدن و

۲- بخش تجربی ۲-۱- مواد مصرفی و تجهیزات

دی متیل هیدرازین نامتقارن UDMH با فرمول شیمیایی C2H8N2 و جرم مولکولی ۶۰/۱gr/mol محصول شرکت فلوکا، به عنوان آلاینده استفاده شده است. کلرید آهن (FeCl2.4H2O)(II)، کلرید آهن (III) (FeCl3.6H2O)، آمونیاک، اتانول، تترا اتیل ارتو سیلیکات و تترا بوتیل تیتانات برای سنتز فتوکاتالیزور مغناطیسی استفاده شدند که از شرکت مرک تهیه شدهاند. اسید سولفوریک (H2SO4) و هیدروکسید سدیم (NaOH) برای تنظیم PH استفاده شد که محصول شرکت مرک

¹⁻ Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine

²⁻ Cavitation

³⁻ Total Organic Carbon

بودند. پراک سید هیدروژن ۳۵٪ وزنی به عنوان اک سنده ا ستفاده شد و همه محلول سازیها با آب مقطر انجام شد. بررسی مقدار جذب نوری نمونهها با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفتومتر (-TOC) از (TOC) انجام و برای ا ندازه گیری مقدار کل کربن آلی (TOC) از د ستگاه (Multi N/C 3100) ا ستفاده شد. به منظور آنالیز نانو ذارت، از دستگاه (Multi N/C 3100) ا ستفاده شد. به منظور آنالیز نانو ذارت، از دارت، از د ستگاه (EM10C-100 KV- Germany) برای اندازه گیری اندازه دارت، از د ستگاه معناطیس سنج ارتعا شی -(MDKFD) (NCSM) سنتز شد و از د ستگاه معناطیس سنج ارتعا شی -(MDKFD) (NDKFD) (Nicolet برای برر سی خاصیت معناطیسی کاتالیزور و از دستگاه (Nicolet برای استفاده شد. برای جداسازی نانو ذرات از یک آهنربای نئودیمیوم ۲/۲ تسلا استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانوذارت مغناطیسی تیتانیا

برای قرار دادن تیتانیا بر روی نانو ذرات مغناطیسی ^۱ کارهای مختلفی انجام شده است. برر سیها نشان داده که قرار دادن مستقیم تیتانیا بر روی هسته اکسید آهن مغناطیسی به دلیل اثر نامناسب اکسید آهن بر موی تیتانیا که باعث افزایش سرعت ترکیب الکترون حفره می شود،دارای بازده فرایندی پایینی خواهد بود، به همین دلیل از SiO2 می مفود،دارای بازده فرایندی پایینی خواهد بود، به همین دلیل از SiO2 می مفود،دارای بازده فرایندی پایینی خواهد بود، به همین دلیل از SiO2 می مفود،دارای بازده فرایندی پایینی خواهد بود، به همین دلیل از مرار می شود،دارای بازده فرایندی پایینی نواهد بود، به همین دلیل از SiO2 می مفود،دارای بازده فرایندی پایینی خواهد بود، به همین دلیل از روی آن مرار به عنوان پوشش اکسید آهن استفاده و سپس TiO2 را بر روی آن قرار مرحله است و به روشهای مختلفی نیز انجام می شود. ابعاد و کیفیت مرحله است [17].

سنتز هسته مغناطیسی مگنتیت Fe3O4^۲: برای سنتز Fe3O4، ابتدا آب مقطر نیتروژن دهی شد تا اکسیژن محلول آن خارج شود. آب مقطر اکسیژن زدایی شده در حمام آبگرم قرار داده شد تا دمای آن به C° ۸۰ بر سد. در ادامه FeCl2.4H2O ۶/۳۶ و FeCl3.6H2O ۲/۳۶ را به آب مقطر آماده شده، اضافه و با استفاده از همزن مکانیکی به همراه نیتروژن دهی هم زده شد تا محلول همگن به د ست آید. سپس اm ۵ آمونیاک کمک./قطرهقطره به محلول اضافه گردید و همزدن تا نیم ساعت ادامه یافت. رسوب حاصل چند بار با آب مقطر به روش د کانته کردن مغناطیسی شست شو شد. در این حالت ر سوب سوپر پارامغناطیس مگنتیت تشکیل گردید[۲۲].

سنتز نانوذره مگنتیت با پو شش سیلیکا(Fe3O4 @ SiO2): برای پوشاندن سطح نانو ذرات مگنتیت با سیلیکا، ابتدا یک گرم از نانو ذرات مگنتیت با استفاده از آلترا سونیک در ۲۰میلیلیتر آب مقطر پخش شد و در ادامه ۸۰ میلیلیتر اتانول به آن اضافه شد. سپس۲/۵میلیلیتر آمونیاک همراه باهم زدن مکانیکی قطرهقطره اضافه شد. در انتها یک میلیلیتر تترا اتیل ارتو سیلیکات TEOS را اضافه کرده و مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مکانیکی هم زده

۵۵

شد. پس از طی زمان ذکر شده نانوذرات با ا ستفاده از آهنربا جدا سازی شده و با آب و الکل شسته شدند[۲۱].

سنتز نانوذره مغناطیسی مگنتیت با پوشش سیلیکا و تیتانیا (Fe3O4@SiO2TiO2): برای سنتز نانوذره مورد نظر ابتدا ۳۰ میلی لیتر از تترابوتیل تیتانات TBT را در ۱۴۰ میلی لیتر اتانول ٪۹۹ حل شد تا رنگ محلول شفاف شد. سپس نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با سیلیکا حاصل از مرحله قبل را به محلول اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک جهت یکنواخت شدن قرار داده شد و پس از آن به مدت نیم ساعت با همزن مکانیکی هم زده شد. سپس ۴۰ میلی لیتر محلول اتانل/آب به نسبت ۵ به ۱ حجمی/حجمی اضافه شده و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای اتاق همزده شـــد. در نها یت با روش سریز کردن مغناطیسی کاتالیزور مربوطه جداسازی شده و با استفاده از آب و اتانول شسته شد. سپس در دمای ۲۰ ۵ کار خشک شده و پس از آن در دمای ۲

UDMH حذف UDMH

برای بررسی فرایند حذف UDMH توسط فتوکاتالیزور سنتز شده از یک ظرف با حجم یک لیتر استفاده شد (شکل ۱). ظرف مورد استفاده از جنس شیشه بوده و برای کنترل دمای واکنش، دیواره ظرف به صورت دوجداره ساخته شده و از جریان آب سرد برای خنک کردن محلول استفاده شد. در مرکز مخزن استوانهای یک لامپ فرابنفش ۱۵۰ وات با بیشینه طول موج تابش ۲۵۴nm در داخل یک پوشش کوارتزی قرار گرفته است. به دلیل این که کاتالیزور مغناطیسی است، به منظور بهتر پخش شدن کاتالیزور از همزن مکانیکی استفاده شد.



شکل ۱- چیدمان مورد استفاده برای فرایند اکسایش فتو کا تالیزوری FST: ۱- مخزن، ۲- لامپ فرابنفش به همراه پوشش کوارتز، ۳- همزن مکانیکی.

¹⁻ Titania (TiO₂)

²⁻ Magnetite

۲-۴- روش کار

با توجه به آز مایش های طراحیشده، محلولی از UDMH با غلظت اولیهی۵۰pm تهیه شد و با استفاده از pH متر و محلولهای اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید، pH محلول تنظیم شد و به ظرف واکنش منتقل گردید. سپس مقدار مورد نظر از پراکسید هیدروژن و فتوکاتالیزور اضافه شده و لامپ فرابنفش روشن شد. بعد از ۱۲۰ دقیقه از فرایند نمونهبرداری انجام شد و مقدار ۰/۲ گرم سولفیت سدیم جهت خاموش سازی⁽ رادیکالها و متوقف شدن واکنش به محلول اضافه شد. سپس با استفاده از آهنربا نانو ذرات کاتالیزور را جدا کرده و نمونهها با استفاده از دستگاه "TOC متر" آنالیز شد.

۳- نتایج و بحث

هدف از اجرای این کار تحقیقاتی، استفاده از فرایند اکسایش پیشرفته برای معدنی سازی UDMH است. در این کار همچنین بهینهسازی فرایند با استفاده از روش پاسخ سطح^۲ انجام شد و همچنین نتایچ حاصل از آنالیز نانو ذرات، مدلسازی فرآیند، نحوهی اثر متغیرها بر فرآیند و جزئیات فرآیند بررسی شده است.

۳-۱- بررسی خصوصیات کاتالیزور سنتز شده

خواص نانو ذرات وابسته به مشخصات و ابعاد آنها است. برای شناسایی و اندازه گیری ریزساختارها روشهای متنوعی وجود دارد که بر اساس نوع ماده مورد بررسیی ابعاد آن و امکانات موجود روش های منتخب شناسایی و به کار گرفته میشوند. با توجه به این که کاتالیزور سنتز شده در این کار ساختار هسته و پوسته دارد، برای برر سی خصوصیات آن از د ستگاههای FTIR ، TEM و CRX استفاده شده است. هدف از این بخش تأیید سنتز کاتالیزور مورد نظر و خصوصیات آن است. در ادامه نتایج حاصل از این آنالیزها ارائهشده است.

آنا لیز TEM: شـــکـل (۲)، تصــویـر TEM نانوذرات (FST) Fe3O4@SiO2@TiO2 را نشـان میدهد. میانگین اندازه ذرات تهیه شـده حدود ۲۱ nm بود. لازم به ذکر اسـت که در یکی از گزارشهای قبلی تهیه این نوع کاتالیزور در ابعاد حدود ۳۰۰ نانومتر گزارش شـده است[۲۳]

آنالیز XRD: شـکل (۳)، الگوی به دسـت آمده از آنالیز XRD نانوذره FST اسـت. همچنین برای مقایسـه، طیفهای مگنتیت و فاز آناتاس^۳ تیتانیا نیز در شـکل نشـان داده شـده اسـت. پیکهای موجود در ۲۵های۲۵، ۳۷، ۴۸، ۵۵، ۵۵ و ۶۲ مربوط به تیتانیا و پیکهای موجود

در ۲۵های ۱۸، ۳۰، ۳۵، ۴۳ و ۶۲ مربوط به مگنتیت است. با مقایسه پیکها مشخص است که پیکهای کاتالیزور سنتز شده با پیک نمونه های استاندارد مطابق بوده و حضور مگنتیت و تیتانیا تأیید می شود. لازم به ذکر است که سیلیکا به دلیل آمورف بودن در XRD پیک مشخصی ندارد[۱۶].



شكل ۲- تصوير TEM از نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂



شکل ۳- طیف XRD فتوکاتالیزورFe₃O₄@SiO₂@TiO₂ به همراه طیفهای استاندارد مگنتیت و تیتانیا

آنالیز FTIR طیف FTIR مربوط به کاتالیزورFST و FST@SiO2 و FST در شکل (۴) نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می شود که قلهی مربوط به ارتعاش خمشی Si-OH در ¹⁻ ۵۷ و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si به ترتیب در عددهای موجی ۸۰۰ و ¹⁻ ۱۰۹۳ cm قابل مشاهده است. در طیف مربوط به FST قله مشخص شده در ¹⁻ ۹۱۰ cm مربوط به ارتعاش کششی Si-O-Si و همچنین قله پهن در محدود ¹⁻ ۵۹ د ۲۵ - ۴۵۰ که مربوط به ارتعاش کششی Ti-O-Ti است تأییدکننده پو شش تیتانیا بر روی نانو ذرهها است[۲۴].

¹⁻ Quenching

²⁻ Response Surface

³⁻ Anatase



شکل ۴- طیفFTIR مربوط به نانوذره FST و FSI.

آنالیز WSM: با توجه به این که کاتالیزور مورد استفاده در این کار خاصیت مغناطیسی دارد، به منظور بررسی خواص پارامغناطیسی کاتالیزور از د ستگاه مغناطیس سنج VSM ا ستفاده شد. در شکل (۵) حلقه پسرماند^۱ مربوط به کاتالیزور FST ارائه شرده است. مواد پارامغناطیس حلقه پسماند باریکی دا شته در واقع ماده مغناطیسی نرم محسوب می شوند. این مواد با اعمال میدان مغناطیسی کوچک به راحتی مغناطیسی شده و با حذف میدان به سرعت گشتاور مغناطیسی خود را از د ست می دهند [۲۵]. با توجه به شکل مشاهده می شود که مقدار مغناطیس ا شباع آن حدود و حلقه پسرماند بسریار باریکی دارد. مقدار مغناطیس ا شباع آن حدود و ملقه پسرماند بسریار باریکی دارد. مقدار مغناطیس ا شباع آن حدود و ملقه پسرماند بسریار باریکی دارد. مقدار مغناطیس ا شباع آن حدود و ملقه پسرماند بسریار باریکی دارد. مقدار مغناطیس ا شباع آن حدود و ملقه پسرماند بسریار باریکی دارد. مقدار مغناطیس ا شباع آن حدود و ملقه پسرماند بسریار باریکی دارد. مقدار مغناطیس ا شباع برای مغناطیس ا مناطیس پسماند شده است. و تروی مقدار مغناطیس اشباع برای مغناطیس در این شده است [۲۶، ۲۶]. در مقایسه با کاتالیزورهای مشابه مقدار مغناطیس اشباع کاتالیزور سنتز شده در برخی موارد کمتر و در برخی موارد بیشتر است.



شکل ۵- نمودار VSM کاتالیزور FST.

۲-۳ آزمونهای اولیه برای تعیین محدوده پارامترها

برای مشخص کردن محدوده پارامتر ها، با توجه به مطالعات انجامشده و گزارش های موجود آزمونهای اولیه انجام شد. انجام آزمون اولیه بر روی UDMH

با غلظت PM ۵۰ با استفاده از ppm ۵۵ از کاتالیزور FST در FST در PH = ۶/۵ بازده معدنی شدن UDMH بعد از ۹۰ دقیقه حدود ۶ درصد بود. با توجه به نتایج ،احتمالاً حد وا سطهای حاصله پایدار هستند. با توجه به این موضوع برای افزایش بازده فرایند از ترکیب فتوکاتالیزور تیتانیا و پراکسید هیدروژن استفاده شد.

با برخورد نور به فتوكاتاليزور برانگيختگي و انتقال الكترون به ترازهاي بالاتر رخداده و به ا صطلاح در و ضعیت برانگیخته قرار می گیرد. در این و ضعیت، الكترون يا به يك ماده منتقل مى شود و يا تركيب الكترون حفره رخ میدهد. معمول ترین حالت، انتقال الکترون به اکسیژن موجود در محلول است. اگر از یک اکسنده قویتر از اکسیژن استفاده شود، خروج الکترون سریعتر بوده و بازده فرایند بی شتر خواهد شد. به این منظور اکسندههای پرسولفات و پراکسید هیدروژن به دلیل تولید رادیکال با پتانسیل اکسایشی بالاتر، مدنظر قرارگرفتهاند. پر سولفات در طول فرایند به یون سولفات تبدیل می شود که تا حدودی رادیکال های هیدروکسیل را خاموش می کند [۲۷]، بنابراین پراکسید هیدروژن برای این فرایند انتخاب شد. از طرفی علاوه بر افزایش فعالیت کا تالیزور،استفاده از پرتوUV و H2O2 یکی از روش های اًکسایش پیشرفته است. ا ساس فرآیند UV/H2O2 در واقع متکی به قدرت اکسایش بالای رادیکال هیدروکسیل است که تولید آن در اثر فتولیز پراکسید هیدروژن تحت تابش نور UV مطابق واکنش زیر صورت می پذیرد: $H_2O_2 + Light energy(h\vartheta) \rightarrow 20H^2$ (1)

فتولیز H2O2 به رادیکال های هیدروکسیل در اثر تابش پرتوUV با طول موج کمتر از ۲۸۰ nm انجام می گیرد. امروزه از این روش در مقیاس نیمه صنعتی و صنعتی در تصفیه آب های آلوده و پساب ها استفاده می شود [۲۸]. برای مشخص شدن محدوده غلظت اکسنده آزمون اولیه بر روی UDMH با غلظت ۵۰ ppm با استفاده از pm ۵۵ از کاتالیزور در PH = ۶/۵ و ۵۰۰ ppm و ۲۹۰ انجام شد که حدود ۵۰ درصد بازده معدنی شدن بعد از ۱۲۰ دقیقه گذشت زمان از لحظه شروع فرایند را نشان داد.

۳-۳- طراحی آزمایشها

در این مرحله با توجه به نتایج آزمون های اولیه و مطالعات انجامشده متغیرهای مؤثر و محدوده آنها مشخص شد. مقدار FST اولیه محیط و مقدار پراکسید هیدروژن فاکتورهای انتخاب شده به عنوان متغیرهای مستقل مقدار پراکسید هیدروژن فاکتورهای انتخاب شده به عنوان متغیرهای مستقل بودند و نیز بازده معدنی شدن به عنوان پاسخ انتخاب گردید. هر متغیر در این طراحی در پنج سطح مختلف با مقادیر کُدی α , -1, 0, 1, $+\alpha$ مورد برر سی قرار گرفت. جدول (۱) حدود و سطوح پارامترهای متغیر مستقل بکار رفته را می همراه ماتریس 7 CCD و نیز پاسخهای تجربی و پیش بینی مدل نشان می دهمراه ماتریس آزمایش (Design Of Experiment مده است. (13)

به منظور یافتن بهترین مدل، پس از برر سی و ارزیابی نقص برازش و برر سی مربوط به مدل های مختلف، یک مدل در جهی دوم توسط نرمافزار برای توصیف فرآیند پیشنهاد شد. مدل پیشنهادی توسط آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوطه در جدول(۲) نشان دادهشده است.

¹⁻ Hysteresis Loop

²⁻ Central Composite Design

مقدار "F-value" برابر ۱۰۷/۰۸ و مقدار "P-value" کمتر از ۲۰۰۰۱۰ نشان میدهد که مدل پیشنهادی برای شبیه سازی فرآیند معدنی سازی UDMH به روش فتوکاتالیزوری در حضور پراکسید هیدروژن دارای اهمیت است. همه پارامترهای مدل تأثیر معنیدار و مهم نداشیته و با حذف این پارامترها مدل سادهتر می سود. مقادیر کوچکتر از ۲۰/۰ و بزرگتر از ۲/۱ برای پارامتر "P-value" متعلق به هر ترم از مدل به ترتیب

نشاندهندهی این هستند که آن ترمها در مدل دارای اهمیت یا فاقد اهمیت میباشند[۲۹]. با توجه به این موضوع پارامترهای کماهمیت حذفشده و مدل سادهتر شد. در مدل پیشنهادی، پارامتر "P-value" برای همه عبارتهای مربوط به ترمهای خطی (A, B and C) دارای اهمیت بوده، ترمهای درجهی دوم به غیر از pH، بقیه ترمها فاقد اهمیت ه ستند و هیچیک از ترمهای برهمکنشی دارای اهمیت نیست.

| | l | | | | | | | | |
|--------------------|----------|-------------------------------------|----------|----------|--|--|--|--|--|
| $-\alpha$ | - 1 | • | +) | +α | متغيرها | | | | |
| ۲/٣ | ۴ | ۶/۵۰ | ٩/٠ | ۱ • /۷ • | A: pH | | | | |
| ۴/۵۵ | ۲۵ | ۵۵ | ٨۵ | ۱۰۵/۴۵ | B: FST (ppm) | | | | |
| ۶۲/۵۱ | ۲۵۰ | ۵۲۵ | ٨٠٠ | ٩٨٧/۴٩ | C: H ₂ O ₂ (ppm) | | | | |
| آزمایشهای طراحیشده | | | | | | | | | |
| بازده | | | فاكتورها | | | | | | |
| X (pred.) | X (exp.) | H ₂ O ₂ (ppm) | FST (ppn | n) pH | آزمايش | | | | |
| • /۵V | ۰/۵۶ | ۵۲۵ | ۵۵ | ۶/۵ | ١ | | | | |
| • /۵V | ۰/۵۹ | ۵۲۵ | ۵۵ | ۶/۵ | ٢ | | | | |
| • /۲۵ | ٠/١٩ | ۶۲/۵ | ۵۵ | ۶/۵ | ٣ | | | | |
| • /۶ \ | • /80 | ۵۲۵ | ۱ • ۵/۵ | ۶/۵ | ۴ | | | | |
| • /۵V | • / 8 • | ۵۲۵ | ۵۵ | ۶/۵ | ۵ | | | | |
| ٠/٧۴ | ٠ /٧٣ | ٨٠٠ | ٨۵ | ٩ | ۶ | | | | |
| ٠ /٣٢ | ۰ /۲۹ | ۵۲۵ | ۵۵ | ۲/۳ | ٧ | | | | |
| ٠/٢۵ | •/٢٨ | ۲۵۰ | ۲۵ | ۴ | ٨ | | | | |
| • /٣۶ | • /٣٨ | ۲۵۰ | ٨۵ | ٩ | ٩ | | | | |
| •/47 | ۰ /۳۸ | ۵۲۵ | ۵۵ | ۱۰/۷ | ١. | | | | |
| • /۶٣ | • /۶۵ | ٨٠٠ | ۲۵ | ۴ |)) | | | | |
| • /۵V | • /۵ ۱ | ۵۲۵ | ۵۵ | ۶/۵ | ١٢ | | | | |
| • /۵V | • /۵۵ | ۵۲۵ | ۵۵ | ۶/۵ | ١٣ | | | | |
| • /٣ • | • /٣۴ | ۲۵۰ | ٨۵ | ۴ | 14 | | | | |
| •/۶٩ | ٠/٧٣ | ٨٠٠ | ۲۵ | ٩ | ۱۵ | | | | |
| • /۶A | • /Y | ٨٠٠ | ٨۵ | ۴ | 18 | | | | |
| • /۵۲ | • /۵ ۱ | ۵۲۵ | ۴/۵ | ۶/۵ | ١٧ | | | | |
| • /۵Y | ۰/۵۳ | ۵۲۵ | ۵۵ | ۶/۵ | ۱۸ | | | | |
| ٠/٨٩ | ۰/٨۶ | ۹۸۷/۵ | ۵۵ | ۶/۵ | ١٩ | | | | |
| • /٣ ١ | • /٣۴ | ۲۵۰ | ۲۵ | ٩ | ۲. | | | | |

جدول ۱- سطوح متغیرهای مستقل بکار رفته به همراه آزمایشهای طراحیشده با پاسخهای مربوطه.

| <i>c</i> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, | <i>c ,, , , c ,</i> | · · · · · | , , , , | | C |
|---|----------------------|-----------------------|---------|-----------------------|-------------|
| p-value Prob > F | F-Value | Mean Square | df | Sum of Squares | Source |
| <•/••• | ۱ • ۷/ • ۸ | ۰/۱۵ | ۴ | ٠/۵٩ | Model |
| ۰/۰۱۵۵ | ۷/۴۵ | • / • ١ | ١ | ۰/۰ ۱ | A-pH |
| •/• \ | ٧/٠٣ | ۹/۶۲×۱۰ ^{-۳} | ١ | ۹/۶۲×۱۰ ^{-۳} | B-FST |
| <٠/٠٠٠١ | 361/00 | •/49 | ١ | ٠/۴٩ | C-PNP |
| <٠/٠٠٠١ | 57/75 | •/• ٧٢ | ١ | •/• ٧٢ | A^2 |
| | | ۱/۳۷×۱۰ ^{-۳} | ۱۵ | •/• T I | Residual |
| • /٣٨٣٣ | ١/٣٧ | ۱/۵×۱۰ ^{-۳} | ١٠ | ۰/۰۱۵ | Lack of Fit |
| | | ۲/۱×۱۰ ^{-۳} | ۵ | 0/48×1+- [~] | Pure Error |
| | | | ١٩ | ٠/۶١ | Cor Total |

حدول ۲– نتابج آناليز واريانس براي مدل درجه دوم در فرايند معدني سازي UDMH با روش فتوكاتاليزوري.

۵۹

Archive of SID

همان طور که مشاهده می گردد، با افزایش مقدار FST بازده تخریب افزایشیافته است که می تواند به دلیل تولید بیشتر رادیکال هیدرو کسیل توسط کاتالیزور باشد. هرچند در مقادیر زیاد از کاتالیزور به دلیل افزایش کدورت ممکن است بازده کم شود اما در محدودهی مورد بررسی ما، این موضوع رخ نداده است. تأثیر Hq در فرایند میدروژن تأثیر می گذارد کمی پیچیده تر است. به طور کلی با توجه به هیدروژن تأثیر می گذارد کمی پیچیده تر است. به طور کلی با توجه به شکل (۶) مشاهده می شود که بازده فرایند در Hp اسیدی و بازی کاهش یافته است. در مورد فعالیت کاتالیزور با توجه به اینکه تیتانیا در Hq معادل ۶/۲۵ بار سطحی صفر دارد در شرایط ا سیدی و بازی ان طرفی در Hp بازی تولید رادیکال هیدروکسیل از یون هیدروکسید از طرفی در Hp بازی تولید رادیکال هیدروکسیل از یون هیدروکسید راحت تر انجام می شود [۳۱, ۳۱].

| $atpH < pH_{zpc}$: $TiOH + H^+ \leftrightarrow TiOH_2^+$ | (7) |
|---|-----|
|---|-----|

 $atpH > pH_{zpc}$: $TiOH + OH^- \leftrightarrow TiO^- + H_2O$ (f)(HO2)(HO2)از طرفی در HP بازی غلظت باز مزدوج پراکسید هیدروژن موجود واکنشافزایش مییابد که طبق معادله ۵ با پراکسید هیدروژن موجود واکنش۲ ماده و غلظت اکسینده در محیط کاهش مییابد[۳۲]. همچنین در HP۱ سیدی پراکسید هیدروژن تو سط پروتون پو شیده شده و یون^۵ تولید۲ میکند (معاد له ۶) که پایدار بوده و به نوعی در فرایند شیر کت۲ میکند (۳۳]. با توجه به دلایل ذکرشده در فرایند 2002 کهیک فرایند هیبریدی است، به طور کلی در HP اسیدی و بازی بازده پایینیک فرایند هیبریدی است، به طور کلی در HP اسیدی و بازی بازده پاینموضوع را تأیید میکند.

$$HO_{2}^{-} + H_{2}O_{2} \to H_{2}O + O_{2} + OH^{-}$$
(b)

$$H_2 O_2 + H^+ \to H_3 O_2^+ \tag{(7)}$$

همچنین میزان"F-value" برابر ۱/۳۷ برای پارامتر "فقدان انطباق^۱"، نشانگر این است که نقص در برازش دادهها توسط مدل، نسبت به خطای خالص فاقد اهمیت است. مقدار مجموع مربعات ۲۹۶۹/۳=R نشان میدهد که مدل دارای دقت خوبی است. از طرف دیگر مقدار یارامتر مجذور مربعات فوا صل پیش بینی شده^۲ برابر با ۰/۹۲۸، در توافق منطقی با مقدار یارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده^۳ برابر با ۰/۹۵۷ است که مبین قابلیت خوب مدل در پیش بینی عملکرد فرآیند است. همچنین پارامتر دقت مناسب^۴ نشاندهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگتر از ۴ قابلقبول است که در این مورد این پارامتر برابر ۳۴/۶۳ بوده که مقدار مطلوبی است. پس از تحلیلهای آماری مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دوم برحسب پارامترهای واقعی توسط نرمافزار ارائه شد که در معادله ۲ نشان دادهشده است. این معادله رياضي ميزان معدني شدن UDMHدر اثر عملكرد فرآيند اكسايش فتوکاتالیزوری با استفاده از FST و یراکسید هیدروژن را در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به صورت تابعی از مقدار پارامترهای عملیاتی مختلف ارائه می دهد. مقدار پراکسید هیدروژن و کاتالیزور بر حسب ppm است.

$$\label{eq:total_total} \begin{split} \text{TOC Removal} &= -0.389 + 0.156 \text{ pH} + 0.00088 \text{ FST} \\ + 0.00069 \text{H}_2 \text{O}_2 - 0.0111 \text{pH}^2 \end{split} \tag{7}$$

۳-۴- نحوهٔ اثر متغیرها بر فرآیند

به منظور بررسی چگونگی اثر گذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دو گانه متغیرها بر روی پاسخ تولید شده توسط مدل، نمودارهای سهبعدی مورد بررسی قرار گرفت. در این نمودارها دو متغیر مورد برر سی، در محدوده تجربی مورد مطالعه تغییر می کنند درحالی که بقیه پارامترها ثابت نگهداشته می شوند. شکل (۶) نمودار سطح پاسخ مربوط به بازده معدنی سازی UDMH به صورت تابعی از Hp اولیهی محیط و مقدار FST را نشان می دهد، درحالی که A۰۰ و [H2O2] و ثابت است.

⁵⁻ Oxonium Ion

¹⁻ Lack-of-Fit

²⁻ Predicted R-Squared

³⁻ Adjusted R-Squared

⁴⁻ Adequate Precision



ش کل۶− نمودار سطح پاسخ مربوط به معدنی شدن UDMH در T=۲۵°CT،زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه و H2O2] =۸۰۰ ppm].

شکل (۷) نمودار سطح پا سخ مربوط به بازده معدنی شدن UDMH را به صورت تابعی از pH و مقدار H2O2 مصرفی نشان میدهد،درحالی که مقدار FST ثابت و برابر ۸۵ ppm است. همان طور که مشاهده می گردد، با افزایش مقدار H2O2 بازده تخریب افزایش یافته است. با افزایش مقدار اکسنده، رادیکال بیشتری در محیط تولید خواهد شد.



شــکل ۷- نمودار ســطح پاسـخ مربوط به معدنی شــدن UDMH در ۲۵ °C- زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه و مقدار FST برابر ۸۵ ppm.

۳-۵- بهینهسازی مدل

بهینهسازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرایند معدنی سازی UDMH بر اساس تابع مطلوبیت^۱ توسط نرمافزار انجام شد. به این منظور محدوده پارامترها در محدوده ی مربوط به طراحی تنظیم و پاسخ در مقدار بی شینه تنظیم شد. پس از انجام فرایند بهینه سازی، نرمافزار میزان ۹۹٪ بازده معدنی شدن را با استفاده از Adpml [FST]، ppm را و ۲۰ ۲۵ = ۲ برای Ppm (FST]، محدا پیش بینی مدل، آزمای شی پیش بینی نمود. جهت برر سی میزان صحت پیش بینی مدل، آزمای شی در شرایط به در شرایط بی پیش بینی مدل، آزمای شی در شرایط به د ست آمد. مشاهده می شود که نتیجه آزمایش تجربی با پیش بینی مدل تا در شرا با ست آمد. مشاهده می شود که نتیجه آزمایش تجربی با پیش بینی مدل تا در شرا با ست آمد. مشاهده می شود که نتیجه آزمایش تجربی با پیش بینی مدل تا در تا در تا طابق نسبتاً خوبی دارد.

۳-۶- کاربرد روش پیشنهادی در حذف UDMH در آب

به منظور بررسیی کارایی روش در برخورد با نمونه حقیقی چند نمونه شامل آب آشامیدنی، آب چاه و پساب انتخاب و فرایند حذف روی آنها انجام شد. در نمونههای آب آشامیدنی و آب چاه با ۵۰ ppm از ۱۵۰

مجله علمی – پژوهشی «مواد پرانرژی»؛ سال یازدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۵ آلوده شـد و تحت شـرایط بهینه در معرض واکنش تخریب قرار گرفت. نتایج به دست آمده دارای راندمان معدنی سازی ۷۵٪ و ۷۱٪ به ترتیب برای آب آشـامیدنی و آب چاه به دسـت آمد. همچنین در یک نمونه پسـاب صـنعتی که پس از آنالیز،غلظت UDMH در نمونه مربوطه برابر ۲۵۰۰ و مقدار TOC آن برابر ۱۲۶۰ pm بود، فرایند انجام شد. با توجه به این که شرایط بهینه به دست آمده برای فرایند در TOC اولیه با توجه به این که شرایط بهینه به دست آمده برای فرایند در TOC اولیه با توجه به این که شرایط بهینه به دست آمده برای فرایند در TOC اولیه ۲۰ ppm ۲۰ ppm ۲۰ بود، مقدار TOC اولیه نمونه حقیقی با رقیقسـازی در حدود پا توجه به این که شرایط بهینه به دست آمده برای فرایند در TOC اولیه با توجه به این که شرایط بهینه به دست آمده برای فرایند در بر بازده مند از ۲۰۱ دقیقه از انجام فرایند مقدار ۸۵٪ به دست آمد. بیشتر بودن بازده حذف نسبت به نمونه آزمایشگاهی به دلیل این است که در نمونه

حقیقی آلاینده های آلی دیگری حاصل از شستشو وارد پساب شده که

روند تخريب آنها از UDMH سادهتر بوده است.

۴- نتىجەگىرى

در این کار تحقیقاتی برای تخریب و معدنی سازی UDMH در محیط آبی از روش فتوکاتالیزوری با استفاده از کاتالیزور مغناطیسی، FST، پراکسید هیدروژن و نور UV/FST/H2O2) ،UV استفاده شد. برای برر سی اثر عوامل مؤثر در معدنی سازی UDMH و بهینه سازی آنها از روش یاسخ سطح (طراحی مرکب مرکزی) استفاده شده است. بر اساس پیشبینی نرمافزار طراحی آزمایش با روش پاسخ سطح، یک مدل درجه دوم به خوبی میتواند فرایند معدنی سیازی UDMH به روش فتوكاتاليزوري با استفاده از FST و H2O2 را پيشبيني كند. بر اساس پیشبینی مدل، فرایند توانایی معدنی سازی UDMH، به میزان ۷۹٪ با استفاده از pH= ۷ ،[H₂O₂] = ۸۰۰ ppm ،[FST]=۸۵ ppm و ۲۵ C° =T بعد از ۱۲۰ دقیقه از انجام فرایند را دارد. بررسی حذف UDMH از نمونه یساب، مقدار ۸۵٪ حذف TOC در شرایط بهینه را نشان داد. نتایج حا صل از این تحقیق نشان داد که ا ستفاده از فرایند UV/FSTبه تنهایی برای معدنی سازی UDMH بسیار زمانبر و پرهزینه خواهد بود و بهتر است از روش هیبریدی مانند UV/FST/H2O2 استفاده شود. همچنین استفاده از آنالیز TOC در این کار تحقیقاتی تأییدکننده حذف حد واسطها و حذف سميت يساب است.

مراجع

- Liu, Z.; Hu, X.; He, Z.; Wu, J. "Experimental Study on the Combustion and Microexplosion of Freely Falling Gelled Unsymmetrical Dimethylhydrazine (UDMH) Fuel Droplets"; Energies 2012, 5, 3126-3136.
- [2] Back, K. G.; Thomas, A. A. "Pharmacology and Toxicology of 1, 1-Dimethylhydrazine (UDMH)"; Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1963, 24, 23-27.
- [3] Zarei, A. R.; Pedram, A.; Rezaeivahidian, H. "Adsorption of 1,1-Dimethylhydrazine (UDMH) From Aqueous Solution Using

¹⁻ Desirability Function

- ۶١
- [19] Yahiaoui, I.; Aissani-Benissad, F.; Fourcade, F.; Amrane, A. "Response Surface Methodology for the Optimization of the Electrochemical Degradation of Phenol on Pb/PbO₂ Electrode"; Environ. Prog. Sustain Energy 2012, 31, 515-523.
- [20] Chen, F.; Xie, Y.; Zhao, J.; Lu. G. "Photocatalytic Degradation of Dyes on a Magnetically Separated Photocatalyst Under Visible and UV Irradiation"; Chemosphere 2001, 44, 1159-1168.
- [21] Deng, Y.; Wang, C.; Hu, J.; Yang, W.; Fu, S. "Investigation of Formation of Silica-Coated Magnetite Nanoparticles *Via* Sol–Gel Approach"; Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2005, 262, 87–93.
- [22] Bastami, T. R.; Entezari, M. H. "Activated Carbon From Carrot Dross Combined with Magnetite Nanoparticles for the Efficient Removal of P-Nitrophenol from Aqueous Solution"; Chem. Eng. J. 2012, 210, 509-510.
- [23] Chi, Y.; Yuan, Q.; Li, Y.; Zhao, L.; Li, N.; Li, X. "Magnetically Separable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag Microspheres with Well-Designed Nanostructure and Enhanced Photocatalytic Activity"; J. Hazard. Mater. 2013, 262, 404-411.
- [24] Yu, X.; Liu, S.; Yu, J. "Superparamagnetic Γ-Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂ Composite Microspheres with Superior Photocatalytic Properties"; Appl. Catal., B. 2011, 104, 12-20.
- [25] Zhang, S.; Niu, H.; Cai, Y.; Zhao, X.; Shi, Y. "Arsenite and Arsenate Adsorption on Coprecipitated Bimetal Oxide Magnetic Nanomaterials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄"; Chem. Eng. J. 2010, 158, 599-607.
- [26] Fan, Y.; Ma, C.; Li, W.; Yin, Y. "Synthesis and Properties of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Nanocomposites by Hydrothermal Synthetic Method"; Mater. Sci. Semicond. Process. 2012, 15, 582-585.
- [27] Lipczynska-Kochany, E.; Sprah, G.; Harms, S. "Influence of Some Groundwater and Surface Waters Constituents on the Degradation of 4-Chlorophenol by the Fenton Reaction"; Chemosphere 1995, 30, 9-20.
- [28] Alpert, S. M.; Knappe, D. R.; Ducoste, J. J. "Modeling The UV/Hydrogen Peroxide Advanced Oxidation Process Using Computational Fluid Dynamics"; Water Res. 2010, 44, 1797-1808.
- [29] Sakkas, V. A.; Islam, M. A.; Stalikas, C.; Albanis, T. A. "Photocatalytic Degradation Using Design of Experiments: A Review and Example of the Congo Red Degradation"; J. Hazard. Mater. 2010, 175, 33-44.
- [30] Saien, J.; Ojaghloo, Z.; Soleymani, A. R.; Rasoulifard, M. H. "Homogeneous and Heterogeneous AOPS for Rapid Degradation of Triton X-100 in Aqueous Media Via UV Light, Nano Titania Hydrogen Peroxide Andpotassium Persulfate"; Chem. Eng. J. 2011, 167, 172–182.
- [31] Saien, J.; Soleymani, A. R. "Feasibility of Using a Slurry Falling Film Photo-Reactor Forindividual and Hybridized AOPS"; J. Ind. Eng. Chem. 2012, 18, 1683-1688.
- [32] Saien, J.; Moradi, V.; Soleymani, A.-R. "Investigation of a Jet Mixing Photo-Reactor Device for Rapid Dye Discoloration and Aromatic Degradation *Via* UV/H₂O₂ Process"; Chem. Eng. J. 2012, 183, 135-140.
- [33] Daud, N.; Hameed, B. "Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-Like Process using Rice Husk Ash-Based Catalyst"; J. Hazard. Mater. 2010, 176, 938-944.

Magnetic Carbon Nanocomposite: Kinetic and Thermodynamic Study"; Desalin. Water Treat. 2015, 56, 1-9.

- [4] Mahamuni, N. N.; Adewuyi, Y. G. "Advanced Oxidation Processes (AOPS) Involving Ultrasound for Waste Water Treatment: A Review with Emphasis On Cost Estimation"; Ultrason. Sonochem. 2010, 17, 990-1003.
- [5] Pestunova, O. P.; Elizarova, G. L. Z.; Ismagilov, R.; Kerzhentsev, M. A.; Parmon, V. N. "Detoxication of Water Containing 1,1-Dimethylhydrazine by Catalytic Oxidation with Dioxygen and Hydrogen Peroxide over Cu- and Fe-Containing Catalysts"; Catal. Today 2002, 75, 219–225.
- [6] Makhotkina, O. A.; Kuznetsova, E. V.; Preis, S. V. "Catalytic Detoxification of 1,1-Dimethylhydrazine Aqueous Solutions in Heterogeneous Fenton System"; Appl. Catal. B. 2006, 68, 85-91.
- [7] Torabi Angaji, M.; Ghiaee, R. "Decontamination of Unsymmetrical Dimethylhydrazine Waste Water by Hydrodynamic Cavitation-Induced Advanced Fenton Process"; Ultrason. Sonochem. 2015, 23, 257-265.
- [8] Zarei, A. R.; Rezaeivahidian, H.; Soleymani, A. R. "Mineralization of Unsymmetrical Dimethylhydrazine (UDMH) *Via* Persulfate Activated by Zero Valent Iron Nano Particles: Modeling, Optimization and Cost Estimation"; Desalin. Water Treat. 2016, 57, 1-10.
- [9] Lunn, G.; Sansone, E. B. "Oxidation of 1, 1-Dimethylhydrazine (UDMH) in Aqueous Solution with Air and Hydrogen Peroxide"; Chemosphere 1994, 29, 1577-1590.
- [10] Frank, N.; Bertram, B.; Scherf, H.; Wiessler, M. "Influence of Dithiocarbamates on the Metabolism and Toxicity of N-Nitrosodimethylamine in Rats"; Carcinogenesis 1990, 11, 199-203.
- [11] Goresy, A. E.; Dubrovinsky, L.; Sharp, T. G.; Saxena, S. K.; Chen, M. "A Monoclinic Post-Stishovite Polymorph of Silica in the Shergotty Meteorite"; Science 2000, 288, 1632-1634.
- [12] Saien, J.; Soleymani, A. R. "Comparative Investigations on Nano And Micro Titania Photocatalysts in Degradation and Mineralization: Use of Turbidity in Kinetic Studies"; J. Iran. Chem. Soc. 2009, 6, 602-611.
- [13] Ray, P. C.; Yu, H.; Fu, P. P. "Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs"; J. Environ. Sci. Health., Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev. 2009, 27, 1-35.
- [14] Horikoshi, S.; Watanabe, N.; Onishi, H.; Hidaka, H.; Serpone, N. "Photodecomposition of a Nonylphenol Polyethoxylate Surfactant in a Cylindrical Photoreactor with TiO₂ Immobilized Fiberglass Cloth"; Appl. Catal. B. 2002, 37, 117-129.
- [15] Savage, N.; Diallo, M.; Duncan, J.; Street, A.; Sustich, R. "Nanotechnology Applications for Clean Water"; Norwich, William Andrew, 2009.
- [16] Wang, Z.; Shen, L.; Zhu, S. "Synthesis of Core-Shell Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ Microspheres and Their Application as Recyclable Photocatalysts"; Int. J. Photoenergy 2012, 1-6.
- [17] Chen, F.; Xie, Y.; Zhao, J.; Lu, G. "Photocatalytic Degradation of Dyes on a Magnetically Separated Photocatalyst Under Visible and UV Irradiation"; Chemosphere 2001, 44, 1159-1168.
- [18] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D. "Evaluation of a Modified TiO₂ (GO–B–TiO₂) Photo Catalyst for Degradation of 4-Nitrophenol in Petrochemical Wastewater by Response Surface Methodology Based on the Central Composite Design"; J. Environ. Chem. Eng. 2016, 4, 585-598.