



Determination of Reaction Kinetics for Sulfide Removal in Spent Caustic Wastewater via Hydrodynamic Cavitation

Zahra Kolivand¹ , Gholamreza Nabi Bidhendi^{2*} , Naser Mehrdadi³ 

1. PhD. Student, Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

2. Prof., Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

(Corresponding Author) ghhendi@ut.ac.ir

3. Prof., Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran



<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.560837.3533>

Original Paper

Abstract

Global water scarcity and the increasing demand from industrial sectors have made wastewater recycling an essential strategy for sustainable resource management. Among various industrial effluents, spent caustic wastewater from petrochemical units is considered one of the most challenging and hazardous streams due to its high alkalinity, high sulfide content, unpleasant odor, and toxicity. Inadequate treatment or disposal of this effluent can severely contaminate water bodies and threaten both human health and aquatic ecosystems. Therefore, the development of efficient, economical, and environmentally friendly methods for sulfide removal has become a critical priority. This study investigated the potential of hydrodynamic cavitation as a treatment technology for sulfide removal from spent caustic wastewater. A semi-industrial pilot reactor equipped with an orifice-plate cavitation device was designed and operated using synthetic wastewater simulating real effluent. The influence of key operating parameters - including inlet pressure (3 to 5 bar), initial temperature (20 to 40°C), residence time (0 to 120 minutes), sulfide concentration (5 to 20 mg/L), and the addition of oxidants (1000 mg/L H₂O₂ and 45 L/min of air) - was systematically investigated using a single-factor approach. The results indicated that at the optimal pressure of 4 bar and a temperature of 30°C, more than 90% of sulfide removal was achieved in less than 60 minutes, with complete removal achieved within 90 minutes. Increasing the retention time led to a higher number of recirculation cycles (over 70 cycles) and improved removal efficiency. At an initial concentration of 5 mg/L, complete sulfide removal occurred in less than 60 minutes, whereas at 20 mg/L, approximately 50% removal was achieved within the first 30 minutes, with complete removal after 90 minutes. The addition of air or H₂O₂ alone did not yield significant improvement; the high peroxide dose converted part of the OH[•] radicals into weaker HO₂[•] species, and excessive aeration reduced the intensity of bubble collapse, thus reducing the system's oxidative capacity compared to pure HC. The data showed good agreement with zero-order ($R^2 = 0.89-0.99$) and pseudo-first-order ($R^2 = 0.85-0.98$) kinetic models. The cavitation yield was calculated as 0.0025 mg/J, and the treatment cost under optimal conditions was estimated at approximately 44060 Rials per cubic meter of wastewater. The results show that the hydrodynamic cavitation, without the need for chemical additives, is an efficient, cost-effective, and sustainable method for removing sulfide from high-salinity spent caustic wastewater.

Keywords:
Hydrodynamic Cavitation, Sulfide Removal, Spent Caustic Wastewater, Kinetic Modeling, Advanced Oxidation Process, Cavitation Efficiency.



Received: Apr. 20, 2025

Revised: June 13, 2025

Accepted: July 19, 2025

Use your device to scan and read the article online



To cite this article:

Kolivand, Z., Nabi Bidhendi, Gh., Mehrdadi, N., 2025. Determination of reaction kinetics for sulfide removal in spent caustic wastewater via hydrodynamic cavitation. *Water and Wastewater*, 36(4), 18-36. <https://doi.org/10.22093/wwj.2025.560837.3533>.

© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



1. Introduction

The oil, gas, petrochemical, and chemical industries are major sources of hazardous wastewater. Spent caustic, the wastewater generated from washing streams containing sulfur compounds with NaOH, is rich in sulfides and phenolic compounds. Its entry into biological treatment systems can cause strong odors, pH fluctuations, excessive foaming, and incomplete sludge settling (Elmi et al., 2021; Roudsari et al., 2017). Due to the toxicity of sulfides, the persistence of phenol, and high salinity (1000-150,000 mg/L) with COD ranging from 5000 to 240,000 mg/L, biological treatment without pretreatment is challenging (Alipour and Azari, 2020; Elmi et al., 2021; Seyedin and Hassanzade Ganroudsari, 2018).

Various treatment methods for spent caustic have been explored, including wet and advanced oxidation (Chen, 2013; Duarte Santos, 2015), Fenton processes and photocatalysis (Elmi et al., 2021; Zhang et al., 2023), membrane distillation (Niknejad et al., 2021), biochar (Fazli et al., 2019), electrocoagulation (Shokri and Nasernejad, 2024), and biological processes (Zhao et al., 2014). Initial dilution is often necessary in many of these methods to reduce pollutant concentration (Rita et al., 2022).

Advanced oxidation and cavitation, especially hydrodynamic cavitation¹, are efficient methods due to the production of highly reactive hydroxyl radicals (OH[•]), high energy efficiency, and the ability to operate at natural pH (Merdoud et al., 2024). Numerous studies have shown that HC, alone or combined with H₂O₂ (Baradaran and Sadeghi, 2024), ozone (Wang et al., 2022), Fenton reagents (Kanthale et al., 2023), air, TiO₂, or photocatalysts (Arbab et al., 2020), is effective in removing a wide range of pollutants including dyes (Ji et al., 2022), persistent organic compounds (Liu et al., 2025), cyanide (Andia et al., 2021), surfactants (Da Cunha et al., 2024), pharmaceuticals (Devia-Orjuela et al., 2024), and microorganisms (Xue et al., 2025).

Considering the high salinity of spent caustic and the limitations of conventional methods, this study focuses on HC for sulfide removal without a dilution step. The aim is to identify optimal operational conditions, including inlet pressure, temperature, initial pollutant concentration, and downstream pressure, to achieve maximum sulfide removal efficiency. Provided that effective sulfide reduction is achieved, future studies can investigate the implementation of advanced units,

¹ Hydrodynamic Cavitation (HC)

such as reverse osmosis, as a complementary treatment stage.

2. Methodology

A semi-industrial pilot unit was designed to evaluate hydrodynamic cavitation for sulfide removal from spent caustic wastewater from a petrochemical facility in Asaluyeh, Iran. Synthetic wastewater was used during controlled experiments to ensure reproducibility and stable conditions.

The pilot included an 80 L polyethylene tank, a centrifugal pump (50 L/min, 2.2 kW), suction/discharge pipes, an orifice plate as the cavitation generator, a check valve, and upstream/downstream pressure gauges to monitor the process.

Synthetic wastewater (COD=1000mg/L) was prepared using C₆H₁₂O₆, CO(NH₂)₂, NH₄H₂PO₄, NaCl, Na₂SO₄, Na₂S, and phenol, with pH adjusted by NaOH and HCl. Experiments were single-factorial, with samples collected every 15-30 minutes, and sulfide removal was calculated as the percentage reduction from initial concentration using the following formula:

$$\eta(\%) = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

In this context, C_i and C_t are the sulfide concentrations at the initial and any desired time points, respectively.

Optimal operating conditions (residence time, inlet pressure, temperature) were determined, followed by testing various initial sulfide concentrations. Energy consumption and operational costs were compared for HC alone and in combination with H₂O₂ or air to rank process performance.

Key properties of the spent caustic wastewater included COD = 1000 mg/L, BOD = 200 mg/L, TDS = 25,000 mg/L, sulfide 0–20 mg/L, phenol 0–20 mg/L, pH 6–8, and temperature of 40°C.

3. Discussion and results

The effect of inlet pressure on sulfide removal efficiency was studied at 3, 4 and 5 bar for 2 hours under controlled conditions (T=30°C, pH=7.5, initial sulfide = 20 mg/L). Maximum efficiency was observed at 4 bar, achieving complete sulfide removal within 90 minutes. Lower pressure (3 bar) resulted in slower removal (~70% after 120 min), while higher pressure (5 bar) caused super cavitation, reducing performance despite faster initial removal. Increased residence time enhanced removal efficiency due to more fluid recirculation through



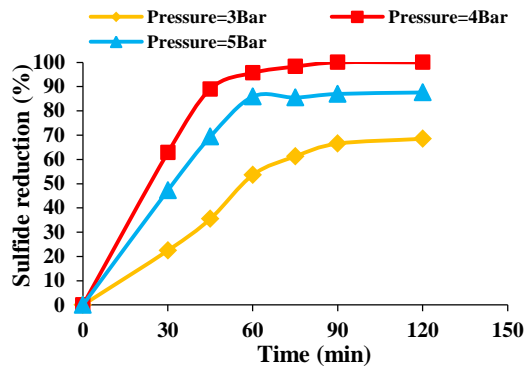


Fig. 1. Effect of inlet pressure on the efficiency of sulfide removal

the cavitation zone, with optimal residence time between 60–90 minutes (Fig. 1). Cavitation number (C_v) evaluation confirmed that excessive C_v reduces cavitation efficiency and sulfide removal.

The effect of initial temperature was tested at 20, 30, and 40°C under fixed conditions ($P = 4$ bar, $pH = 7.5$, sulfide = 20 mg/L). Maximum removal (100%) occurred at 30°C due to optimal vapor pressure balance, producing stable and energetic bubble collapses (Fig. 2). Lower temperature (20°C) slowed removal (~70% in 120 min), while higher temperature (40°C) reduced efficiency (~56%) because of unstable bubbles and weaker radical formation.

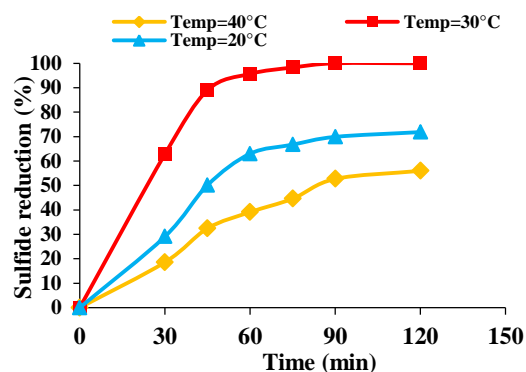


Fig. 2. Effect of initial temperature on the efficiency of sulfide removal

The initial sulfide concentration effect was investigated from 5–20 mg/L. Lower concentrations achieved faster and higher removal: 5 mg/L sulfide was fully removed within 60 min (>90% in 30 min), while higher concentrations required longer residence times due to increased competition for radicals and mass transfer limitations (Fig. 3).

The impact of H_2O_2 and aeration was also examined at optimized doses (1000 mg/L H_2O_2 ,

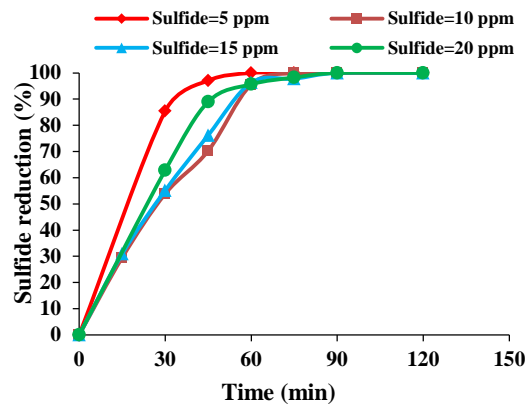


Fig. 3. Effect of initial concentration on the efficiency of sulfide removal

45 L/min air). HC alone outperformed combined systems, achieving >90% removal in 60 minutes and near-complete removal in 90–100 minutes (Fig. 4). Addition of air slightly reduced efficiency due to bubble collapse attenuation, while excess H_2O_2 consumed some OH^\bullet radicals, reducing the overall oxidizing capacity. The process order of effectiveness was: $HC > HC + Air > HC + H_2O_2$.

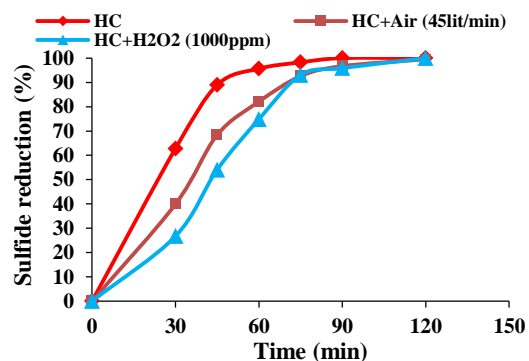


Fig. 4. Effect of oxidations (Aeration & H_2O_2) on the efficiency of sulfide removal

Kinetic analysis showed that sulfide removal follows mainly zero-order and pseudo-first-order kinetics.

Table 1. shows Summary of kinetic model coefficients in sulfide removal in spent caustic wastewater treatment.

Finally, energy consumption and operational cost were evaluated. HC achieved >95% sulfide removal with an energy efficiency of 0.0025 mg/J. The estimated treatment cost per cubic meter of wastewater was 0.28\$, confirming that HC is a high-efficiency, cost-effective, and environmentally friendly method without the need for additional chemicals.



Table 1. Summary of kinetic model coefficients in sulfide removal in spent caustic wastewater treatment

Scheme	Sulfide _{in} (ppm)	Zero-order kinetics		Pseudo-first-order kinetics		Second-order kinetics	
		k ₀	R ²	K ₁	R ²	K ₂	R ²
HC	5	0.1128	0.95	0.0764	0.98	0.1320	0.73
	10	0.1546	0.99	0.0473	0.85	0.0299	0.59
	15	0.2017	0.95	0.0542	0.93	0.0379	0.76
	20	0.2690	0.89	0.0556	0.94	0.0343	0.70

4. Conclusions

This study examined hydrodynamic cavitation and its hybrids with H₂O₂ and air for sulfide removal using an orifice-plate reactor. HC alone achieved nearly 100% sulfide degradation at optimal conditions (4 bar, 30 °C), while higher pressures and excessive temperatures reduced efficiency due to super cavitation and unstable

bubble collapse. Adding H₂O₂ or air provided no improvement and, in the case of H₂O₂, slowed the reaction through radical-consuming side reactions. Experimental data fit zero-order and pseudo-first-order kinetics (R² ≈ 1). Overall, HC was recognized as a highly efficient, cost-effective, and scalable process for industrial wastewater treatment.





تعیین سینتیک حذف سولفید از پساب کاستیک دورریز با استفاده از کاویتاسیون هیدرودینامیکی

زهرا کولیوند^۱، غلامرضا نبی بیدهندی^{۲*}، ناصر مهربادی^۳

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- استاد، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران (نویسنده مسئول) ghhendi@ut.ac.ir

۳- استاد، دانشکده محیط‌زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران



<https://doi.org/10.22093/wwj.2026.560837.3533>

مقاله پژوهشی

چکیده

واژه‌های کلیدی:
کاویتاسیون
هیدرودینامیکی، حذف
سولفید، فاضلاب
کاستیک دورریز، مدل
سینتیکی، اکسیداسیون
پیشرفته، بازده
کاویتاسیون

کامبود منابع آب شیرین و افزایش مصرف صنعتی، بازیافت و تصفیه فاضلاب را به ضرورتی جهانی تبدیل کرده است. در این میان، پساب کاستیک دورریز حاصل از واحدهای پتروشیمی به دلیل قلیائیت شدید، بار بالای سولفید و ایجاد بو و سمیت، یکی از آلاینده‌های پرخطر محسوب می‌شود. دفع نامناسب این جریان، آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و نیز تهدید سلامت انسان و اکوسیستم‌های آبی را در پی دارد. از این رو توسعه فناوری‌های کارآمد و مقرون به صرفه برای حذف سولفید اهمیت فراوانی دارد. در این پژوهش، کارایی کاویتاسیون هیدرودینامیکی در حذف سولفید از پساب کاستیک دورریز بررسی شد. یک پایلوت نیمه‌صنعتی با مولد کاویتاسیون از نوع صفحه اریفیس طراحی و با فاضلاب سنتزی مشابه پساب واقعی راه‌اندازی شد. اثر فشار ورودی (۳ تا ۵ بار)، دمای اولیه (۲۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس)، زمان ماند (صفر تا ۱۲۰ دقیقه)، غلظت اولیه سولفید (۵ تا ۲۰ میلی‌گرم در لیتر) و افزودن اکسیدان‌ها (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر H_2O_2 و ۴۵ لیتر بر دقیقه هوا) به طور سیستماتیک و با رویکرد تک فاکتوریل ارزیابی شد. نتایج نشان داد که در فشار بهینه ۴ بار و دمای ۳۰ درجه سلسیوس بیش از ۹۰ درصد سولفید در کمتر از ۶۰ دقیقه حذف شد و حذف کامل در مدت ۹۰ دقیقه حاصل شد. افزایش زمان ماند موجب افزایش تعداد دفعات بازچرخش جریان (بیش از ۷۰ مرتبه) و بهبود کارایی حذف شد. در غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر، حذف کامل سولفید در کمتر از ۶۰ دقیقه رخ داد، در حالی که در غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر حدود ۵۰ درصد حذف در ۳۰ دقیقه نخست و حذف کامل پس از ۹۰ دقیقه حاصل شد. افزودن هوا یا H_2O_2 به تنهایی بهبود قابل توجهی ایجاد نکرد، دوز بالای پراکسید بخشی از رادیکال‌های OH^* را به گونه‌های ضعیف‌تر HO_2^* تبدیل کرد و هوادهی بیش از حد نیز شدت فروپاشی حباب‌ها را کاهش داد، در نتیجه ظرفیت اکسیداسیونی سیستم نسبت به HC خالص، پایین‌تر باقی ماند. داده‌ها با مدل‌های سینتیکی مرتبه صفر ($R^2 = 0.89-0.99$) و شبه‌مرتبه اول ($R^2 = 0.85-0.98$) تطابق داشتند و بازده کاویتاسیون برابر با ۲۵٪/۰ میلی‌گرم بر ژول و هزینه تصفیه در شرایط بهینه حدود ۴۴۰۶۰ ریال به ازای هر مترمکعب پساب برآورد شد. یافته‌ها نشان داد که کاویتاسیون هیدرودینامیکی، بدون نیاز به افزودن مواد شیمیایی، روشی کارآمد، مقرون به صرفه و پایدار برای حذف سولفید از پساب کاستیک دورریز با شوری بالا است.



دریافت: ۱۴۰۴/۱/۳۱

اصلاح: ۱۴۰۴/۳/۲۳

پذیرش: ۱۴۰۴/۴/۲۸

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

کولیوند، ز، نبی بیدهندی، غ، مهربادی، ن، ۱۴۰۴، تعیین سینتیک حذف سولفید از پساب کاستیک دورریز با استفاده از کاویتاسیون هیدرودینامیکی. *آب و فاضلاب*. ۳۶ (۴): ۱۸-۳۶.

<https://doi.org/10.22093/wwj.2025.560837.3533>



© The Author(s).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

۱- مقدمه

صنایع نفت، گاز، پتروشیمی و شیمیایی از اصلی‌ترین منابع تولید پساب‌های خطرناک به شمار می‌روند. برای شست‌وشوی جریان‌های حاوی ترکیبات گوگردی مانند سولفید هیدروژن، اسیدهای کربوکسیلیک، مرکاپتان‌ها و اسید نفتیک، معمولاً از محلول قلیایی هیدروکسید سدیم (سود سوزآور، NaOH) استفاده می‌شود. فاضلاب حاصل از این فرایند که کاستیک دورریز^۱ نام دارد (Elmi et al., 2021)، به‌ویژه در واحدهای پتروشیمی هنگام جداسازی ترکیبات آروماتیک یا تولید محصولات BTX^۲ تشکیل می‌شود و غلظت بالایی از ترکیبات سولفیدی و فنولی را دارد. تولید این نوع پساب، با توجه به منبع آن می‌تواند به‌صورت پیوسته یا ناپیوسته رخ دهد. به‌طور کلی، سه نوع مختلف از کاستیک‌های مصرف شده قابل تفکیک هستند (De Graaff, 2012).

کاستیک‌های دورریز سولفیدی: عمدتاً شامل ترکیبات سولفور (آلی و غیر آلی) حاصل از شست‌وشوی جریان‌های گازی هیدروکربنی مستقیم، مانند فرایندهای تصفیه LPG و بنزین هستند. کاستیک‌های دورریز فنولیکی: شامل فنول‌ها، کروزل‌ها، زایلن‌ها، الکیل‌فنول‌ها و تیوفنول‌ها که ناشی از شست‌وشوی قلیائی گازها یا بنزین حاصل از فرایند کراکینگ کاتالیستی هستند. کاستیک‌های دورریز نفتیکی: شامل اسیدهای نفتیکی (آلکان‌های حلقوی) که از شست‌وشوی قلیائی بخش‌هایی از نفت سفید و گازوئیل به دست می‌آیند.

ورود این نوع پساب به سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی می‌تواند پیامدهایی مانند بوی تند، نوسان شدید pH، تشکیل کف زیاد و ته‌نشینی ناقص لجن فعال را در پی داشته باشد. از آنجاکه این پساب‌ها به‌سختی توسط میکروارگانیسم‌ها تجزیه می‌شوند، دستیابی به استانداردهای تخلیه برای آن‌ها بسیار دشوار است. به همین دلیل، معمولاً پیش از ورود به فرایند تصفیه، با آب یا سایر جریان‌های فاضلاب رقیق می‌شوند تا غلظت آلاینده‌ها کاهش یابد (Roudsari et al., 2017).

کاستیک دورریز یکی از آلاینده‌ترین و خطرناک‌ترین انواع پساب صنعتی است که در صورت تخلیه مستقیم به محیط، می‌تواند منابع حیاتی مانند آب‌وخاک را آلوده کرده و سلامت موجودات

زنده را به‌طور جدی تهدید کند. ترکیبات سولفیدی موجود در این جریان نه‌تنها عامل انتشار بوهای تند و ناخوشایند هستند، بلکه به دلیل ماهیت سمی خود باید پیش از رهاسازی در محیط، مطابق با الزامات زیست‌محیطی تا سطح مجاز تصفیه شوند. علاوه بر آن، وجود فنول در این فاضلاب، به‌عنوان ترکیبی آروماتیک با ساختار حلقوی، حلالیت بالا و پایداری زیاد در محیط، خطرات جدی زیست‌محیطی به همراه دارد. فنول به علت سمیت بالا، تغییر طعم و بوی آب و اثرات مخرب بر انسان و سایر جانداران، در سال ۱۹۸۲ از سوی سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا^۳ به‌عنوان یکی از ۱۲۹ آلاینده اولویت‌دار برای حذف شناسایی شد (OFR, 1982).

از دیدگاهی دیگر، این پساب حاوی مقدار قابل توجهی نمک است و شوری آن می‌تواند از حدود ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر (Ahmadi et al., 2025) متغیر باشد. شاخص اکسیژن خواهی شیمیایی^۴ نیز معمولاً در بازه ۵۰۰۰ تا ۲۴۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر (Elmi et al., 2021) گزارش می‌شود. چنین غلظت بالایی از نمک، فرایند تصفیه COD و سایر آلاینده‌ها را برای دستیابی به استانداردهای تخلیه زیست‌محیطی دشوار می‌سازد، زیرا شوری زیاد موجب بروز سمیت برای میکروارگانیسم‌ها شده و استفاده مستقیم از روش‌های بیولوژیکی بدون پیش‌تصفیه را ناممکن می‌کند. درواقع، حضور مقدار زیاد نمک فعالیت سامانه‌های زیستی را مختل کرده و بازده حذف مواد آلی را به‌طور محسوسی کاهش می‌دهد (Alipour and Azari, 2020, Seyedin and Hassanzade Ganroudsari, 2018).

تا اینجا در خصوص مشخصات کیفی پساب کاستیک دورریز صحبت شد، در خصوص مشخصات کمی جریان اسپنت کاستیک، بررسی مطالعات و گزارش‌های صنعتی نشان می‌دهد نرخ تولید این جریان به‌شدت تابع نوع فرایند، ترکیب خوراک، ظرفیت واحد و راهبرد بهره‌برداری است. برخلاف جریان‌های اصلی پساب پالایشگاهی، اسپنت کاستیک معمولاً به‌صورت یک جریان جانبی با حجم نسبتاً کم، اما بار آلودگی بالا تولید می‌شود. بر این اساس، دبی تولیدی می‌تواند در برخی واحدها بسیار محدود بوده و حتی در مقیاس کمتر از ۱ مترمکعب بر ساعت گزارش شود؛ به‌عنوان نمونه،

³ United States Environmental Protection Agency (USEPA)

⁴ Chemical Oxygen Demand (COD)

¹ Spent Caustic

² Benzene, Toluene and Xylenes (BTX)



با وجود تنوع روش‌های گزارش‌شده برای تصفیه کاستیک دورریز، هر یک از این فرایندها با محدودیت‌ها و چالش‌های مشخصی همراه هستند. فرایندهای اکسیداسیون مرطوب معمولاً نیازمند فشار و دمای بالا بوده و از نظر مصرف انرژی و هزینه سرمایه‌گذاری قابل توجه هستند. روش‌های شیمیایی مانند فنتون با تولید لجن ثانویه و مصرف زیاد مواد شیمیایی مواجه هستند. استخراج مایع-مایع و تقطیر غشایی به دلیل پیچیدگی عملیاتی، هزینه زیاد و مسائل زیست‌محیطی ناشی از حلال‌ها، کاربرد محدودی دارند. فرایندهای غشایی به شدت در معرض گرفتگی، رسوب‌گذاری و تخریب شیمیایی، به‌ویژه در شرایط شوری و فلیاتیت بالا، قرار دارند. روش‌های الکتروشیمیایی و فتوکاتالیستی نیز اغلب با هزینه انرژی زیاد و محدودیت مقیاس‌پذیری صنعتی مواجه هستند.

از سوی دیگر، فرایندهای بیولوژیکی به دلیل سمیت، شوری بالا و نوسانات ترکیب پساب کاستیک، معمولاً نیازمند رقیق‌سازی اولیه و کنترل دقیق شرایط عملیاتی هستند. این محدودیت‌ها ضرورت توسعه و بررسی روش‌های ساده‌تر، کم‌هزینه‌تر و سازگارتر با شرایط واقعی پساب کاستیک را برجسته می‌سازد (Alipour and Azari, 2020).

روش‌های اکسیداسیون پیشرفته به دلیل توانایی زیاد در اکسیداسیون ترکیبات سولفیدی و آلایندهای آلی مقاوم و همچنین غلبه بر محدودیت روش‌های متداول در مواجهه با شوری بالا و نوسانات ترکیب شیمیایی پساب، به‌عنوان گزینه‌هایی کارآمد و جذاب برای تصفیه این نوع فاضلاب‌ها مطرح هستند. اساس عملکرد این روش‌ها بر تولید رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر هیدروکسیل (OH^\bullet) استوار است؛ گونه‌هایی که تقریباً با تمامی ترکیبات آلی وارد واکنش شده و قادر به تخریب آلایندهای مقاوم هستند (Merdoud et al., 2024).

در سال‌های اخیر، کاویتاسیون به‌عنوان روشی نویدبخش برای اکسیداسیون آلایندهای فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است. این فرایند شامل سه مرحله شکل‌گیری، رشد و فروپاشی حفره‌ها است و فروپاشی آن‌ها با آزادسازی انرژی، دما و فشار موضعی بالا، رادیکال‌های فعال اکسیدکننده تولید می‌کند (Cintas and Luche, 1999). در مقیاس صنعتی، کاویتاسیون فراصوت به دلیل بازده انرژی کم و هزینه‌های عملیاتی زیاد محدود است، در حالی‌که

در یک پژوهش طراحی تصفیه اسپنت کاستیک پالایشگاهی ظرفیت واحد حدود ۰/۴ مترمکعب بر ساعت گزارش شده است (Rahmanisa and Widiya, 2020).

در مقابل، در مجتمع‌های بزرگ پتروشیمی یا شرایط بهره‌برداری خاص، این جریان ممکن است به‌صورت پیوسته یا ناپیوسته و با دبی بالاتر تولید شود. برای مثال در یک واحد اتیلن میزان تولید این پساب ۷ تا ۱۵ مترمکعب بر ساعت عنوان شده است (Ellis et al., 1994). بنابراین مقدار تولید اسپنت کاستیک کاملاً وابسته به شرایط عملیاتی هر پالایشگاه بوده و می‌تواند در دامنه وسیعی تغییر کند.

در سال‌های اخیر، روش‌های متعددی برای تصفیه پساب کاستیک دورریز بررسی شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به اکسیداسیون مرطوب و اکسیداسیون شیمیایی با هوا اشاره کرد که به‌عنوان گزینه‌هایی متداول برای کاهش ترکیبات سولفیدی و آلی مقاوم گزارش شده‌اند (Chen, 2013, Duarte Santos, 2015). همچنین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ مانند فنتون و فتوکاتالیز به‌منظور تخریب آلایندهای پایدار به‌کار گرفته شده‌اند (Elmi et al., 2023, Zhang et al., 2023). در کنار این روش‌ها، فناوری‌های جداسازی فیزیکی مانند تقطیر غشایی (Niknejad et al., 2021) و استفاده از غشاهای نانو فیلتراسیون پلیمری و سرمایی (Rita et al., 2022) نیز برای کاهش شوری و ترکیبات آلی گزارش شده‌اند. روش‌های الکتروشیمیایی مانند انعقاد الکتریکی (Shokri and Nasernejad, 2024) و استفاده از جاذب‌هایی مانند بیوچار (Fazli et al., 2019) نیز به‌عنوان گزینه‌های نوین در تصفیه این نوع پساب مورد توجه قرار گرفته‌اند.

از سوی دیگر، فرایندهای بیولوژیکی شامل راکتورهای بستر سیال، راکتورهای بالابر گازی و راکتورهای ناپیوسته متوالی^۲ نیز برای تصفیه کاستیک بررسی شده‌اند (Zhao et al., 2014). با این حال، پژوهش‌ها نشان می‌دهد که در بسیاری از این روش‌ها، به‌ویژه فرایندهای بیولوژیکی، رقیق‌سازی اولیه فاضلاب به‌عنوان یک مرحله اجتناب‌ناپذیر برای کاهش سمیت و بهبود عملکرد سیستم ضروری بوده است (Rita et al., 2022).

¹ Advanced Oxidation Processes (AOPs)

² Sequencing Batch Reactor (SBR)



دستیابی به کاهش مؤثر سولفید، امکان بررسی کاربرد واحدهای پیشرفته مانند اسمز معکوس به عنوان مرحله تصفیه تکمیلی در پژوهش‌های آینده فراهم می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

در این بخش، ویژگی‌های فاضلاب، مشخصات راکتور، نحوه راه‌اندازی آن، چگونگی آماده‌سازی خوراک ورودی، پارامترهای اندازه‌گیری شده در طول آزمایش‌ها و تجهیزات مورد استفاده تشریح شده‌اند.

۲-۱- مشخصات پایلوت

در این پژوهش به منظور بررسی کارایی فرایند کاویتاسیون هیدرودینامیکی در حذف سولفید از پساب کاستیک دورریز، یک واحد پایلوت در مقیاس نیمه‌صنعتی طراحی و راه‌اندازی شد. پایلوت ابتدا با استفاده از فاضلاب واقعی راه‌اندازی شد تا مشخص شود که آیا پدیده کاویتاسیون در شرایط عملیاتی واحد اتفاق می‌افتد و فرایند عملکرد اولیه خود را نشان می‌دهد. روند آزمایش‌های اولیه با فاضلاب واقعی طی حدود ۲ ساعت در دمای اولیه ۲۰ درجه سلسیوس و فشار حدود ۴ بار بررسی و مشخص شد که حذف سولفید برای میزان سولفید اولیه در حدود ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به میزان تقریبی ۷۰ درصد می‌رسد. سپس، برای تعیین پارامترهای بهینه فرایند و افزایش دقت و تکرارپذیری آزمایش‌ها، از فاضلاب سنتتیک استفاده شد. لازم به ذکر است که کلیه نتایج ارائه شده در بخش‌های بعدی پژوهش از آزمایش‌های فاضلاب سنتتیک به دست آمده‌اند. نتایج حاصل از فاضلاب سنتتیک پایه‌ای برای تحلیل و برنامه‌ریزی مطالعات تکمیلی با فاضلاب واقعی فراهم می‌آورد.

نمای شماتیک و مشخصات ساختاری راکتور کاویتاسیون به ترتیب در شکل ۱ و جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۲- مشخصات فاضلاب سنتتیک و عوامل کنترل و اندازه‌گیری شده

فاضلاب ورودی در این پژوهش از نوع فاضلاب سنتتیک با میزان COD برابر با ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود که با استفاده از ترکیبات شیمیایی مختلف و در غلظت‌های کنترل شده تهیه شد. در این راستا،

کاویتاسیون هیدرودینامیکی با عبور جریان از محدودیت‌های هندسی مانند اریفیس یا ونتوری، حفره‌های بخار ایجاد کرده و فروپاشی آن‌ها باعث تولید نواحی فعال گسترده‌تر و بازده انرژی بیشتر می‌شود، بنابراین گزینه‌ای کارآمدتر برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی است (Mishra and Gogate, 2010).

کاویتاسیون هیدرودینامیکی هزینه مصرف مواد شیمیایی گران‌قیمت مانند H_2O_2 و معرف‌های فنتون را کاهش می‌دهد و از تشکیل ترکیبات جانبی ناخواسته مانند اسید استیک جلوگیری می‌کند. این روش برخلاف برخی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، در pH طبیعی قابل اجرا است و نسبت به آن‌ها اثرات زیست‌محیطی کمتری دارد، از این رو در چارچوب شیمی سبز روش کارآمدی محسوب می‌شود (Panda et al., 2020).

پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهند که کاویتاسیون هیدرودینامیکی، چه به صورت مستقل و چه در ترکیب با فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند H_2O_2 (Baradaran and Sadeghi, 2024)، ازن (Wang et al., 2022)، فنتون (Kanthale et al., 2024)، هوا، اکسیژن و فتوکاتالیست‌ها (Arbab et al., 2020)، پتانسیل زیادی در حذف طیف متنوعی از آلاینده‌ها شامل رنگ‌ها (Ji et al., 2022)، ترکیبات آلی مقاوم (Liu et al., 2025)، سیانید (Andia et al., 2021)، مواد فعال سطحی (Da Cunha et al., 2024) داروها (Devia-Orjuela et al., 2024) و میکروارگانیسم‌ها (Xue et al., 2025) دارد. نتایج این پژوهش‌ها بیانگر آن است که کارایی فرایند به شدت تحت تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند فشار ورودی، pH، دما، نوع راکتور و ترکیب فرایندها قرار دارد. با وجود موفقیت HC در حذف آلاینده‌های مختلف، مرور ادبیات نشان می‌دهد که تاکنون پژوهش نظام‌مند و متمرکزی بر حذف سولفید از پساب کاستیک دورریز و تحلیل سینتیکی آن، به ویژه در شرایط شوری بالا، انجام نشده است.

بر این اساس، پژوهش حاضر به بررسی حذف سولفید از پساب کاستیک دورریز یکی از واحدهای پتروشیمی واقع در عسلویه (جنوب ایران) با استفاده از HC، چه به صورت مستقل و چه در ترکیب با هوا و پراکسید هیدروژن بدون رقیق‌سازی اولیه، پرداخت. در این پژوهش، اثر پارامترهای عملیاتی شامل فشار ورودی، دما، غلظت اولیه آلاینده و فشار پایین دست بر کارایی حذف سولفید بررسی شد تا شرایط بهینه مشخص شود. بدیهی است در صورت



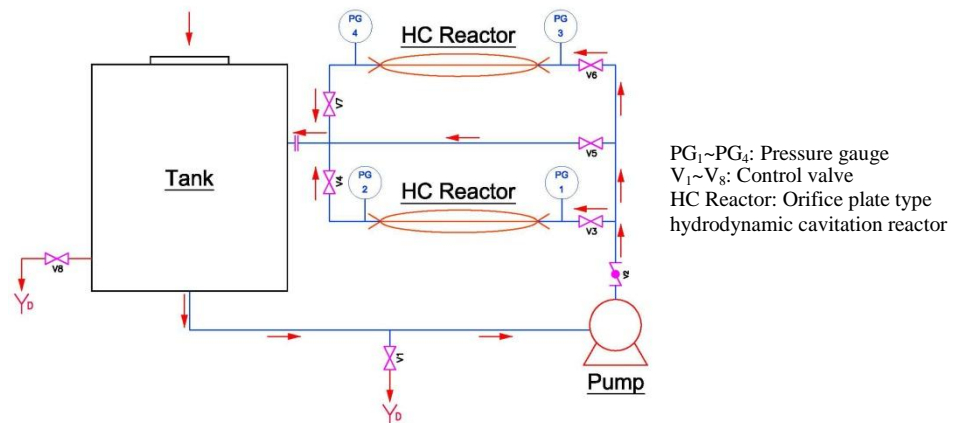


Fig. 1. Schematic diagram of the pilot system used

شکل ۱- شماتیک پایلوت مورد استفاده

جدول ۱- مشخصات ساختاری پایلوت

Table 1. Structural specifications of the pilot

Components	Specifications
Reactor	Three-layer polyethylene tank with a capacity of 80 liters
Pump	Centrifugal pump with a maximum flow rate of 50 L/min, a head of 180 m, and rated power of 2.2 kW
Suction and discharge pipes	Pipe with internal diameter of 25 mm for the connection between the pump and the tank
Cavitation generator	Orifice with a diameter of 4 mm
Check valve	Installed valve on the pump outlet line to prevent backflow
Pressure measuring instruments	Two pressure gauges installed upstream and downstream of the orifice plate

جدول ۲- مشخصات پساب کاستیک دورریز یکی از واحدهای

پتروشیمی جنوب کشور ایران

Table 2. Properties of spent caustic wastewater from a petrochemical facility in southern Iran

Parameter	Value (output of neutralization)
BOD	200 mg/L
COD	1000 mg/L
TDS	25000 mg/L
Phenol	0-20 mg/L
Na ₂ S	0-20 mg/L
pH	6-8
Temp.	40°C

فاضلاب سنتزی، پارامترهای کیفی به منظور اطمینان از دستیابی به مقدار هدف اندازه‌گیری و تأیید شدند.

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت

گلوکز (C₆H₁₂O₆) به عنوان منبع کربن، اوره (CH₄N₂O) به عنوان تأمین‌کننده نیتروژن و آمونیوم دی هیدروژن فسفات (NH₄H₂PO₄) برای تأمین فسفر به محلول اضافه شد. برای تنظیم شوری از کلرید سدیم (NaCl) و سولفات سدیم (Na₂SO₄) استفاده شد. کنترل و تنظیم pH به کمک سدیم هیدروکسید (NaOH) و اسید کلریدریک (HCl) انجام شد. همچنین، سولفید سدیم (Na₂S) و فنول (C₆H₆O) نیز به عنوان منبع سولفید و فنول در تهیه فاضلاب سنتزی استفاده شدند.

پساب کاستیک دورریز بررسی شده در این پژوهش از یکی از واحدهای پتروشیمی واقع در جنوب ایران برداشت شده و مشخصات آن مطابق با جدول ۲ است. لازم به ذکر است که مقدار ارائه شده در جدول ۲، همچنین بیانگر غلظت هدف ترکیبات در فاضلاب سنتزی ورودی بوده که این مقدار با افزودن مواد شیمیایی متناظر و پس از انحلال کامل آن‌ها در آب تهیه شده‌اند. پس از تهیه



C_0 و C غلظت سولفید قبل و بعد از تصفیه (میلی‌گرم در لیتر)، t زمان (دقیقه) و k_1 ، k_2 و k_3 ثابت سرعت ظاهری واکنش است. در ادامه، کارایی حذف، میزان مصرف انرژی و هزینه‌های عملیاتی در سه حالت استفاده از کاویتاسیون به‌تنهایی و در ترکیب با H_2O_2 و هوا مورد مقایسه قرار گرفت و بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، فرایندها رتبه‌بندی شدند.

۲-۳- راه‌اندازی راکتور، نمونه‌برداری، سنجش نمونه‌ها

برای هر مرحله از آزمایش‌ها با انحلال مواد نامبرده در بخش قبلی در یک لیتر آب شهری، اقدام به ساخت COD موردنظر شد. سپس محلول ساخته شده به راکتور اضافه شد و به‌منظور توزیع یکنواخت آن در مخزن، پمپ روشن و جریان به مدت ۱۵ دقیقه از مسیر کنارگذر به مخزن هدایت شد. جریان سپس به مدت ۲ ساعت تحت کاویتاسیون قرار گرفت، به‌گونه‌ای که فشار ورودی توسط شیر مسیر اصلی و شیر کنارگذر تنظیم و جریان پایدار نگه داشته شد. برای اطمینان از وقوع کاویتاسیون، اختلاف فشار بالادست و پایین‌دست صفحه روزنه پایش شد و تشکیل حباب‌ها از طریق مسیر شفاف پلاکسی‌گلاس مشاهده شد. همچنین، صدای ناشی از فروپاشی حباب‌ها شناسایی شد و دمای لوله کرین استیل نیز به دلیل انرژی حرارتی تولید شده در طی فرایند کاویتاسیون افزایش یافت. در این زمان، هر ۱۵ تا ۳۰ دقیقه یک‌بار از شیر تحتانی راکتور نمونه‌برداری انجام شد و سپس میزان حذف سولفید طبق معادله ۴ محاسبه شد

$$\eta(\%) = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

که در آن

η کارایی حذف برحسب درصد و C_i و C_t به ترتیب میزان غلظت سولفید در لحظه اولیه و هرلحظه دلخواه هستند. تمامی آزمایش‌ها به‌صورت تک فاکتوریل انجام شدند؛ به این معنا که در هر سناریو تنها یک پارامتر متغیر بوده و سایر پارامترها ثابت نگاه داشته شدند. هر آزمایش دو تا سه مرتبه تکرار شد تا خطای اندازه‌گیری به کمتر از ۵ درصد کاهش یابد. مقدار و بازه‌های هر پارامتر در جدول ۳ ارائه شده است.

مرک^۱ آلمان و همچنین از منابع داخلی مانند شرکت‌های دکتر مجللی و دکتر بغدادی تهیه شدند. لازم به ذکر است که کلیه محلول‌های سنتزی با استفاده از آب شرب و در غلظت‌های دقیق و کنترل‌شده تهیه شدند.

در تمام مدت زمان بهره‌برداری پایلوت، اندازه‌گیری غلظت سولفید ورودی و خروجی از سیستم با استفاده از اسپکتروفتومتر ساخت شرکت Shimadzu در طول موج ۶۱۰ نانومتر انجام شد (American Public Health Association, 1926). روش مذکور پیش از آغاز اندازه‌گیری‌ها اعتبارسنجی و حد کمی^۲ آن تعیین شد. در این پژوهش از دستگاه اسپکتروفتومتر برند Shimadzu ژاپن (مدل UV mini 1240)، pH متر ساخت شرکت ATC چین، EC متر Ogawa Seiki ژاپن (مدل OSK 14821) و دماسنج ساخت شرکت Zeal انگلیس استفاده شد.

لازم به ذکر است که پیش از هر مرحله، راکتور مورد آزمایش، به‌طور کامل با آب شهری شست‌وشو داده شد تا هرگونه باقیمانده مواد شیمیایی از دستگاه حذف شود.

پس از تعیین شرایط بهینه شامل زمان ماند، فشار ورودی و دما، غلظت اولیه سولفید در بازه‌ای از حداقل تا حداکثر مقدار تغییر داده شد و کارایی و سینتیک سیستم در هر حالت ارزیابی شد. به‌منظور مطالعه سینتیک حذف، سینتیک مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و مرتبه دوم بررسی شدند. ضرایب سینتیکی با استفاده از معادلات ۱ تا ۳ محاسبه شدند (Kapoor, 2001)

(۱)

$$C = C_0 - k_0 t$$

$$C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (2)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (3)$$

که در آن‌ها

¹ Merck

² Limit of Quantification (LOQ)



کاهش یافته و در نتیجه کارایی افت می‌کند. در مقابل، فشار ۴ بار بهترین عملکرد را نشان داد؛ به‌گونه‌ای که در کمتر از ۶۰ دقیقه کارایی حذف بیش از ۹۰ درصد حاصل شد و در زمان ۹۰ دقیقه، حذف کامل سولفید (۱۰۰ درصد) مشاهده شد. بر این اساس، فشار ۴ بار به‌عنوان فشار بهینه برای دستیابی به بیشترین بازده حذف سولفید بدون ورود به ناحیه سوپرکاویتاسیون تعیین شد. روند افزایش تخریب با افزایش فشار ورودی تا نقطه بهینه و کاهش آن پس از این نقطه، با گزارش‌های پیشین نیز هم‌خوانی دارد (Asaddokht et al., 2024, Chakinala et al., 2009, Chakinala et al., 2008, Thanekar et al., 2018, Yi et al., 2018).

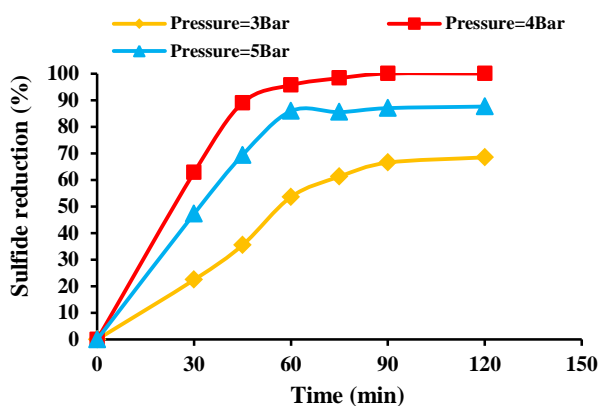


Fig. 2. Effect of inlet pressure on the efficiency of sulfide removal

شکل ۲- تأثیر فشار ورودی بر کارایی حذف سولفید

از سوی دیگر، نتایج نشان داد که افزایش زمان ماند به دلیل افزایش دفعات بازچرخش جریان در ناحیه کاویتاسیون، تأثیر قابل توجهی بر بهبود کارایی حذف سولفید دارد. به‌عنوان مثال، در زمان ماند ۳۰ دقیقه، جریان تقریباً ۲۰ تا ۲۵ مرتبه از ناحیه کاویتاسیون عبور کرده و کارایی حذف در حدود ۶۰ درصد به دست آمده است. با افزایش زمان ماند به ۶۰ دقیقه، تعداد بازچرخش‌ها به حدود ۴۰ تا ۵۰ مرتبه رسیده و بازده حذف بیش از ۹۰ درصد شده است. در زمان ماند ۹۰ دقیقه که معادل بیش از ۷۰ مرتبه بازچرخش در سیستم است، کارایی تقریباً به حالت اشباع نزدیک شده و حذف سولفید به حدود ۱۰۰ درصد رسیده است. پس از این بازه، اگرچه تعداد دفعات عبور سیال از ناحیه کاویتاسیون همچنان افزایش می‌یابد، اما به دلیل کاهش غلظت آلاینده و محدود شدن واکنش‌های اکسیداسیون، بهبود قابل توجهی در کارایی مشاهده

جدول ۳- مقدار و بازه پارامترهای موردبررسی در آزمایش‌ها

Table 3. Values and ranges of parameters investigated in the experiments

Parameter	Value
Inlet pressure	3, 4, 5 bar
Inlet temperature	20, 30, 40°C
Initial sulfide concentration	5, 10, 15, 20 mg/L
Retention time	0, 30, 60, 90, 120 min
H ₂ O ₂ concentration	1000 mg/L
Air flow rate	45 lit/min

۳- نتایج و بحث

در این بخش نتایج حاصل از آزمایش‌ها یعنی اثر زمان ماند، فشار ورودی، دما، غلظت اولیه سولفید و نیز تأثیر H₂O₂ و هوا بر کارایی حذف بررسی شد و در انتها پس از رسم داده‌های حاصل از آزمایش‌ها در اکسل و ارزیابی مدل‌های سینتیکی مختلف، مناسب‌ترین مدل سینتیکی برای تصفیه فاضلاب توسط راکتور کاویتاسیون انتخاب شد.

۳-۱- بررسی اثر فشار ورودی بر کارایی حذف سولفید

تعیین فشار بهینه سیستم به‌منظور دستیابی به حداکثر کارایی امری ضروری است. از این رو میزان کارایی سیستم در حذف سولفید در فشارهای ۳، ۴ و ۵ بار در مدت زمان ۲ ساعت و در شرایط دما، pH و سولفید اولیه به ترتیب برابر با ۳۰ درجه سلسیوس، ۷/۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی و آزمایش شد. برای فشارهای ورودی بیان شده، فشار پایین دست بر روی ۱ بار تنظیم شد. نتایج حاصل (شکل ۲) نشان داد که با افزایش زمان واکنش کارایی حذف سولفید در تمامی فشارها بهبود می‌یابد، اما میزان کارایی به شدت وابسته به فشار ورودی است. در فشار ۳ بار، روند حذف کند بوده و حداکثر بازده حدود ۷۰ درصد پس از ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. در فشار ۵ بار، اگرچه سرعت اولیه حذف بیشتر از فشار ۳ بار بوده و کارایی تا حدود ۳۲ درصد افزایش یافت، اما پس از آن تغییر محسوسی مشاهده نشد. این کاهش عملکرد را می‌توان به ورود سیستم به ناحیه سوپرکاویتاسیون^۱ نسبت داد؛ حالتی که در آن به دلیل تشکیل حباب‌های پایدار و فروپاشی ناقص آن‌ها، تولید رادیکال‌های فعال

¹ Super Cavitation

۷/۵ و غلظت اولیه سولفید ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، بررسی شد. نتایج نشان داد که بازده حذف سولفید به‌طور مستقیم تحت تأثیر شرایط ترمودینامیکی و هیدرودینامیکی محیط واکنش قرار دارد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در دمای ۳۰ درجه سلسیوس فرایند کاویتاسیون در وضعیت بهینه قرار گرفته و کارایی حذف در مدت زمان کوتاه‌تری به مقدار حداکثری (۱۰۰ درصد) رسیده است. این عملکرد مطلوب ناشی از برقراری تعادل مناسب میان فشار بخار و فشار استاتیک جریان است؛ تعادلی که منجر به تشکیل حباب‌های پایدارتر، فروپاشی‌های پرنرژی‌تر و در نتیجه تولید مقدار بیشتری از رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود.

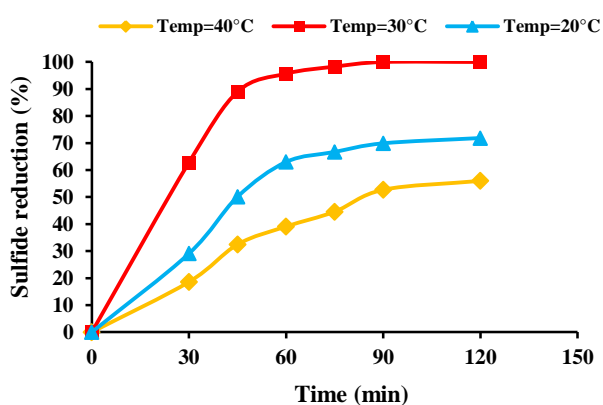


Fig. 3. Effect of initial temperature on the efficiency of sulfide removal

شکل ۳- تأثیر دمای ورودی بر کارایی حذف سولفید

در دمای ۲۰ درجه سلسیوس، کاهش فشار بخار مایع و افزایش عدد کاویتاسیون موجب محدود شدن نرخ تشکیل و فروپاشی حباب‌ها شده است؛ بنابراین، فرایند حذف با شیب ملایم‌تری پیش رفته و کارایی نهایی حدود ۷۰ درصد ثبت شده است.

در مقابل، افزایش دما به ۴۰ درجه سلسیوس منجر به کاهش قابل توجه کارایی شد؛ به طوری که تنها حدود ۵۶ درصد حذف پس از ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. این کاهش عملکرد ناشی از افزایش بیش از حد فشار بخار مایع و ناپایداری حباب‌ها است که در نهایت سبب فروپاشی‌های کم‌انرژی‌تر و کاهش غلظت گونه‌های اکسیدکننده قوی مانند رادیکال OH^\bullet می‌شود.

بر این اساس، دمای ۳۰ درجه سلسیوس به عنوان نقطه بهینه فرایند شناسایی می‌شود؛ زیرا در این شرایط، سازوکارهای کاویتاسیون و اکسیداسیون رادیکالی بیشترین هم‌افزایی را نشان

نمی‌شود؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش کارایی حذف با افزایش زمان ماند ارتباط مستقیمی با تعداد دفعات بازچرخش سیال دارد و زمان ماند بهینه در محدوده ۶۰ تا ۹۰ دقیقه برای دستیابی به بیشترین کارایی کافی است. روند مشاهده شده در این پژوهش با یافته‌های گزارش شده در مطالعات پیشین نیز هم‌خوانی دارد (Gawande et al., 2024).

پارامتر دیگر مورد ارزیابی در سیستم‌های کاویتاسیون، عدد بی‌بعدی موسوم به عدد کاویتاسیون (C_v) است که با معادله ۵ تعریف می‌شود (Gogate Parag and Pandit Aniruddha, 2001, Delale et al., 2005)

$$C_v = \frac{P_2 - P_v}{\frac{1}{2} \rho v_0^2} \quad (5)$$

که در آن

P_2 فشار کامل بازیابی شده در پایین دست (N/m^2)، P_v فشار بخار اشباع مایع (N/m^2)، ρ چگالی (kg/m^3) و v_0 سرعت مایع (m/s) در موقعیت انقباض است.

به منظور ارزیابی این پارامتر، با تغییر موقعیت شیرهای پایین دست، فشار پایین دست از ۱ به ۱/۲ بار در فشار ورودی ۴ بار، تغییر داده شد. عدد کاویتاسیون از ۰/۶۸ به ۰/۸۲ افزایش یافت که نشانگر کاهش کارایی کاویتاسیون است. در آزمایش عملی نیز با این تغییر، کارایی حذف سولفید از ۱۰۰ به ۵۸/۱ درصد کاهش یافت. همان‌طور که در گزارش‌های دیگر پژوهشگران نیز اشاره شده است، کاهش عدد کاویتاسیون نشانگر افزایش تعداد حفره‌های ایجاد شده، رویداد فروپاشی در واحد حجم و نیز شدت فرایند کاویتاسیون و غلظت رادیکال OH است (Petković et al., 2019). در مقابل، افزایش عدد کاویتاسیون عمدتاً منجر به افزایش طول ناحیه کاویتاسیون شده و در نتیجه حباب‌ها فرصت فروپاشی پیدا نکرده و به همان صورت از سیستم خارج می‌شوند.

۳-۲- بررسی اثر دمای اولیه بر کارایی حذف سولفید

دمای عملیاتی یکی از پارامترهای کلیدی اثرگذار بر شدت و کارایی کاویتاسیون هیدرودینامیکی است. در این پژوهش، کارایی سیستم در حذف سولفید در سه دمای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سلسیوس طی مدت ۲ ساعت، تحت شرایط ثابت فشار و ورودی ۴ بار، pH برابر



می‌کند؛ بنابراین، بهبود نرخ حذف در این محدوده غلظتی نه به دلیل یک رفتار سینتیکی غیرمعمول، بلکه به علت افزایش شانس برخورد و بهره‌وری مؤثر رادیکال‌ها است؛ بنابراین، در حالی که فرایند کاویتاسیون در تمامی غلظت‌ها قادر به دستیابی به کارایی نهایی بالا است، اما در غلظت‌های کم حذف سریع‌تر و کارآمدتر انجام می‌شود، در حالی که در غلظت‌های بیشتر زمان ماند طولانی‌تری برای دستیابی به کارایی مشابه مورد نیاز است. نتایج مشابهی در بسیاری از پژوهش‌ها به دست آمده است (Rajoriya et al., 2017, Wang et al., 2022, Wang et al., 2021).

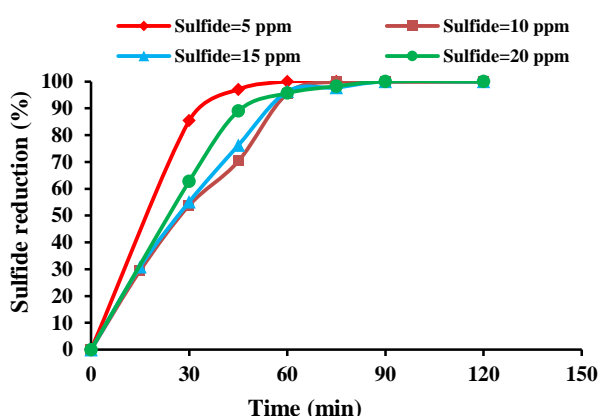


Fig. 4. Effect of initial concentration on the efficiency of sulfide removal

شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه بر کارایی حذف سولفید

۳-۴- بررسی اثر اضافه کردن H_2O_2 و هوا بر کارایی حذف سولفید

بر اساس پژوهش‌های انجام شده در خصوص اثر H_2O_2 و هوا بر کارایی حذف COD، مقدار بهینه این دو پارامتر به ترتیب ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر و ۴۵ لیتر بر دقیقه تعیین شده‌اند (Kolivand et al., 2025). از این رو، در این بخش اثر این شرایط بهینه بر کارایی حذف سولفید بررسی شده است. شکل ۵ تغییرات درصد حذف سولفید را بر حسب زمان برای سناریوهای مختلف نشان داد. در این پژوهش، فرایند کاویتاسیون هیدروپنماتیکی بیشترین کارایی حذف سولفید را نشان داد. در این روش، طی حدود ۶۰ دقیقه بیش از ۹۰ درصد سولفید اکسید شد و در بازه ۹۰ تا ۱۰۰ دقیقه روند حذف تقریباً به حالت کامل رسید. این نتیجه نشان داد که پدیده‌های ناشی از کاویتاسیون از جمله آشفستگی‌های شدید، امواج ضربه‌ای و نقاط با دمای لحظه‌ای بالا به تنهایی توانایی کافی برای اکسیداسیون سریع

داده و حداکثر بازده حذف سولفید حاصل می‌شود. لازم به ذکر است که در صورت کاربرد صنعتی فرایند، انجام یک مرحله خنک‌سازی کنترل شده پیش از راکتور کاویتاسیون برای دستیابی به حداکثر کارایی ضروری خواهد بود. این یافته‌ها با گزارش‌های پیشین نیز هم‌خوانی دارد (Darandale et al., 2023).

۳-۳- بررسی غلظت اولیه آلاینده بر کارایی حذف سولفید

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه سولفید بر میزان کارایی راکتور مورد بررسی، آزمایش‌ها در غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر انجام شد و روند حذف در مدت زمان ۲ ساعت در شرایط فشار، pH و دمای اولیه به ترتیب برابر با ۴ بار، ۷/۵ و ۳۰ درجه سلسیوس بررسی شد. نتایج آزمایش‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. بررسی اثر غلظت اولیه سولفید نشان می‌دهد که سرعت و بازده حذف به شدت تحت تأثیر مقدار اولیه آلاینده قرار دارد. در غلظت پایین (۵ میلی‌گرم در لیتر)، فرایند با بیشترین کارایی همراه بوده و بیش از ۹۰ درصد سولفید طی ۳۰ دقیقه اکسید شده و در کمتر از ۶۰ دقیقه حذف کامل (۱۰۰ درصد) حاصل شده است. این رفتار را می‌توان به مقدار بالاتر رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در برابر غلظت آلاینده نسبت داد که منجر به واکنش سریع‌تر و کارآمدتر می‌شود. با افزایش غلظت به ۱۰ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، اگرچه نرخ حذف در دقایق اولیه کاهش یافت، اما پس از حدود ۶۰ دقیقه کارایی حذف به بیش از ۹۵ درصد رسید و سیستم به حالت پایدار نزدیک شد. این کاهش سرعت نسبی می‌تواند ناشی از رقابت بیشتر بین مولکول‌های سولفید برای جذب انرژی کاویتاسیون و محدودیت انتقال جرم در فاز مایع باشد.

در غلظت بیشتر (۲۰ میلی‌گرم در لیتر)، اگرچه میزان مطلق آلاینده بیشتر است، روند حذف اولیه نسبت به غلظت‌های ۱۰ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر نیز قابل توجه بود و حدود ۵۰ درصد از سولفید در کمتر از ۳۰ دقیقه کاهش یافت.

این عملکرد بهتر اولیه ناشی از افزایش احتمال برخورد مولکول‌های آلاینده با گونه‌های اکسیدکننده و استفاده مؤثرتر از رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده است. با این حال، دستیابی به کارایی نزدیک به ۱۰۰ درصد حدود ۹۰ دقیقه طول کشید، زیرا در غلظت‌های بیشتر، رقابت مولکول‌های سولفید برای واکنش با رادیکال‌ها افزایش می‌یابد و انتقال جرم نقش محدودکننده پیدا



لیتر نشان می‌دهند که با افزایش غلظت سولفید، نرخ حذف مطلق بیشتر شده و وابستگی واکنش به غلظت همچنان ماهیتی خطی دارد. در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مقدار ضریب تعیین مدل شبه مرتبه اول اندکی کاهش یافته است ($R^2=0.85$). این افت جزئی می‌تواند به نوسانات داده‌های آزمایشی مربوط باشد؛ زیرا عملکرد سیستم‌های کایتاسیون به‌طور محسوس تحت تأثیر عواملی مانند دما، فشار، یکنواختی جریان و نحوه نمونه‌گیری قرار می‌گیرد؛ بنابراین، این تغییر کوچک را نمی‌توان نشانه‌ای از تحول واقعی در مکانیسم واکنش یا محدودیت در تولید رادیکال‌ها دانست. در مجموع، روند داده‌ها در غلظت‌های ۵، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به‌روشنی با مدل مرتبه صفر و شبه مرتبه اول مطابقت دارد. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت که حذف سولفید در فرایند HC تحت تأثیر هم‌زمان غلظت اولیه آلاینده و تولید مؤثر رادیکال‌های فعال انجام می‌شود و سینتیک مرتبه صفر و شبه مرتبه اول بهترین توصیف کمی و مکانیسمی برای این فرایند را ارائه می‌کنند. به عبارت دقیق‌تر رفتار سینتیکی ترکیبی (مرتبه صفر و شبه مرتبه اول) از تغییر مرحله کنترل‌کننده سرعت با غلظت آلاینده ناشی می‌شود. زمانی که سرعت توسط برخورد و واکنش رادیکال‌ها با آلاینده کنترل می‌شود، سینتیک شبه مرتبه اول (وابسته به غلظت) حاکم است و زمانی که سیستم به حالت اشباع می‌رسد و تولید رادیکال (محدود شده توسط انرژی ورودی) تبدیل به مرحله کند می‌شود، سینتیک مرتبه صفر (مستقل از غلظت) برقرار می‌شود.

۳-۶- مقایسه بازده کایتاسیون^۱ و میزان مصرف انرژی

نتایج نشان داد که فرایند کایتاسیون هیدرودینامیکی توانست کارایی زیادی در حذف سولفید از پساب ارائه دهد، به‌طوری‌که میزان کاهش سولفید به بیش از ۹۵ درصد رسید. شاخص کارایی کایتاسیون در این شرایط برابر با ۰/۰۰۲۵ میلی‌گرم بر ژول محاسبه شد. این شاخص به‌عنوان معیاری برای سنجش بهره‌وری انرژی فرایند تعریف می‌شود و نشان می‌دهد چه مقدار آلاینده (برحسب میلی‌گرم) به ازای هر ژول انرژی مصرفی حذف شده است که با استفاده از معادله ۶ محاسبه می‌شود. در راکتورهای HC، پمپ

¹ Cavitation Yield

سولفید را دارند و لزوماً نیازی به افزودن اکسیدکننده خارجی نیست. افزودن هوا با دبی ۴۵ لیتر بر دقیقه اگرچه تعداد هسته‌های کایتاسیون و میزان انتقال جرم را افزایش داد، اما تزریق حجم زیاد هوا شدت فروپاشی حباب‌ها را کاهش داده و در نهایت کارایی آن را پایین‌تر از حالت HC خالص نگه داشت (Suryawanshi et al., 2018, Thanekar et al., 2021).

ترکیب HC با ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر H_2O_2 نیز بهبود قابل توجهی ایجاد نکرد. به نظر می‌رسد دوز بالای پراکسید در این شرایط بخشی از رادیکال‌های OH^\bullet را مصرف کرده و آن‌ها را به رادیکال‌های ضعیف‌تر HO_2^\bullet تبدیل کرده است؛ در نتیجه بخشی از ظرفیت اکسیداسیونی سیستم هدر رفته است (Raut-Jadhav et al., 2016). در مجموع، ترتیب عملکرد فرایندها ($HC > HC + Air > HC + H_2O_2$) نشان می‌دهد که سیستم کایتاسیون در شرایط آزمایش به‌طور طبیعی نزدیک به نقطه بهینه عمل کرده و افزودنی‌های خارجی، برخلاف انتظار، منجر به هم‌افزایی قوی نشده‌اند.

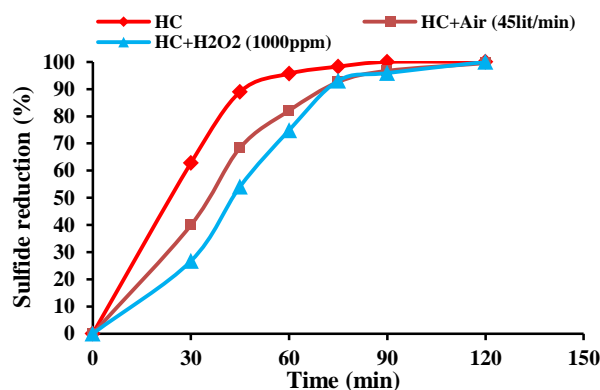


Fig. 5. Effect of oxidations (Aeration & H_2O_2) on the efficiency of sulfide removal

شکل ۵- تأثیر اکسیدان‌ها (هوا و آب اکسیژنه) بر کارایی حذف سولفید

۳-۵- بررسی سینتیک واکنش

ضرایب سینتیکی طبق معادلات ارائه شده در بخش مواد و روش‌ها محاسبه شدند. داده‌های مربوط به سرعت واکنش تا رسیدن غلظت خروجی به مقدار نزدیک صفر مورد برآزش قرار گرفتند و ثابت‌های سرعت به‌دست آمده در جدول ۴ ارائه شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود، رفتار واکنش عمدتاً با سینتیک مرتبه صفر و شبه مرتبه اول سازگار است. نتایج مربوط به غلظت‌های اولیه ۵ تا ۲۰ میلی‌گرم در



جدول ۴- خلاصه ضرایب سینتیکی حذف سولفید از پساب کاستیک دورریز

Table 4. Summary of kinetic model coefficients in sulfide removal in spent caustic wastewater treatment

Scheme	Sulfide _{in} (ppm)	Zero-order kinetics		Pseudo-first-order kinetics		Second-order kinetics	
		k ₀	R ²	K ₁	R ²	K ₂	R ²
HC	5	0.1128	0.95	0.0764	0.98	0.1320	0.73
	10	0.1546	0.99	0.0473	0.85	0.0299	0.59
	15	0.2017	0.95	0.0542	0.93	0.0379	0.76
	20	0.2690	0.89	0.0556	0.94	0.0343	0.70

به ۱۷۰۰ میلی‌گرم در لیتر منجر به هزینه عملیاتی ۱/۰۱۵ دلار بر مترمکعب شد (Chen et al., 2024).

از سوی دیگر، در برخی پژوهش‌ها به بررسی هزینه کاویتاسیون هیدرودینامیکی پرداخته شده است؛ برای مثال حذف سیانید از ۱۰۰ به ۳۰ میلی‌گرم در لیتر هزینه‌ای معادل ۰/۷۸ دلار بر مترمکعب داشته است (Andia et al., 2021). به‌طور کلی، این نتایج نشان می‌دهد که فرایند HC علاوه بر دستیابی به کارایی زیاد در حذف سولفید، از نظر اقتصادی نیز روشی کم‌هزینه، ساده و سازگار با محیط‌زیست (عدم استفاده از مواد شیمیایی اضافی و تولید حداقلی لجن) به شمار می‌آید؛ چون بدون استفاده از مواد شیمیایی اضافی قادر است عملکرد قابل‌توجهی در حذف آلاینده ارائه دهد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، حذف سولفید از پساب با استفاده از کاویتاسیون هیدرودینامیکی و همچنین ترکیب آن با پراکسید هیدروژن (H₂O₂) و هوا در مقیاس آزمایشگاهی بررسی شد. برای انجام آزمایش‌ها، از یک سامانه کاویتاسیونی مبتنی بر صفحه اریفیس استفاده شد. نتایج نشان داد که فرایند HC روشی بسیار کارآمد، مقرون‌به‌صرفه و توانمند در اکسیداسیون سولفید است؛ به‌طوری‌که در شرایط عملیاتی بهینه، کارایی حذف به حدود ۱۰۰ درصد رسید. این عملکرد بیانگر ظرفیت زیاد سیستم در تولید رادیکال‌های فعال و ایجاد شرایط اکسیداسیون مؤثر است. مهم‌ترین یافته‌های این پژوهش عبارت‌اند از:

- بیشترین میزان حذف سولفید (از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به صفر) در فشار ورودی ۴ بار و فشار پایین دست ۱ بار حاصل شد. در این شرایط، فرایند کاویتاسیون در نقطه عملکرد بهینه قرار داشته و فروپاشی حباب‌ها با بیشترین شدت و کارایی انجام شده است.

گریز از مرکز به‌عنوان منبع اصلی مصرف انرژی عمل می‌کند و به‌صورت معادله ۷ محاسبه می‌شود (Thanekar et al., 2018)

$$Y = \frac{V(C_0 - C)}{\Delta P Q t} \quad (۶)$$

$$E = \frac{C_0}{Y} \times 2.78 \times 10^{-7} \quad (۷)$$

که در آن‌ها

Y بازده کاویتاسیون (mg/J)، V حجم مایع (lit)، C₀ و C به ترتیب غلظت سولفید قبل و بعد از تصفیه (mg/L) و t زمان واکنش (min) هستند. ΔP افت فشار (N/m²) و Q دبی جریان (m³/s) را نشان می‌دهند. پارامتر E نیز انرژی موردنیاز برای تجزیه سولفید را بیان می‌کند که برحسب کیلووات ساعت به ازای هر لیتر گزارش می‌شود. مصرف انرژی در این پژوهش با در نظر گرفتن نرخ جریان ۰/۰۰۲۱ مترمکعب بر ثانیه، کارایی حذف بیش از ۹۵ درصد، زمان ماند ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه سولفید ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، فشار ورودی ۴ بار و دمای اولیه ۳۰ درجه سلسیوس محاسبه شد. با احتساب هزینه برق و قیمت هر کیلووات ساعت به‌طور متوسط برابر با ۱۹،۹۶۴ ریال (بر اساس داده‌های وزارت صنعت، معدن و تجارت ایران) برای ایران و ۰/۱۲۷ دلار برای جهان، هزینه تصفیه هر مترمکعب پساب در این شرایط حدود ۴۴۰۶۰ ریال در ایران و ۰/۲۸ دلار در جهان برآورد شد.

مطالعات پیشین نیز به ارزیابی اقتصادی روش‌های مختلف تصفیه پساب کاستیک دورریز پرداخته‌اند. برای نمونه، فرایند الکتروکواگولاسیون توانست سولفید را از ۸۰۰ به ۲۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش دهد و هزینه عملیاتی آن حدود ۲/۵ دلار به ازای هر مترمکعب برآورد شد (Shokri and Nasernejad, 2024). در پژوهشی دیگر، روش الکتروفنتون برای کاهش COD از ۲۷۰۰۰



• کاهش عدد کاویتاسیون موجب افزایش شدت فروپاشی حفره‌ها و در نتیجه تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل شد. همچنین افزایش زمان ماند با فراهم کردن تعداد دفعات بیشتر عبور جریان از ناحیه کاویتاسیون، امکان تکمیل واکنش‌های اکسیداسیون را فراهم کرد. ارزیابی بازده کاویتاسیون و مصرف انرژی نیز نشان داد که این فرایند از نسبت کارایی به توان مصرفی مطلوبی برخوردار است و پتانسیل زیادی برای مقیاس‌پذیری در مقیاس صنعتی دارد.

• در مجموع، فرایند HC با حذف کامل سولفید (به‌ویژه کاهش غلظت از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به حدود صفر در شرایط بهینه: فشار ورودی ۴ بار، فشار پایین‌دست ۱ بار و دمای ۳۰ درجه سلسیوس) و بدون نیاز به اکسیدکننده‌های خارجی، پایداری عملکرد در گستره وسیعی از غلظت‌های سولفید و قابلیت ادغام با سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، به‌عنوان روشی پایدار، کم‌هزینه و قابل مقیاس برای تصفیه پساب‌های صنعتی مطرح است. بر این اساس، پیشنهاد می‌شود در پژوهش‌های آینده، ارزیابی پایداری بلندمدت سیستم و توسعه سامانه‌های ترکیبی HC-AOP به‌منظور ارتقای بیشتر کارایی، کاهش مصرف انرژی و افزایش اقتصادی بودن فرایند و نیز بررسی محصولات جانبی مورد توجه قرار گیرد.

۵- قدردانی

نویسندگان، مراتب قدردانی خود را از گروه مهندسی عمران، آب و محیط‌زیست پردیس فنی مهندسی شهید عباسپور، دانشگاه شهید بهشتی، به خاطر فراهم کردن امکانات تحقیقاتی ابراز می‌دارند.

افزایش فشار بیش از این مقدار، سیستم را وارد ناحیه سوپرکاویتاسیون کرده و با ایجاد حباب‌های پایدار و کاهش شدت فروپاشی آن‌ها، کارایی حذف به‌طور محسوس افت کرده است.

• افزایش دما از ۲۰ به ۳۰ درجه سلسیوس موجب بهبود قابل توجه سرعت تخریب شد، زیرا در این بازه تعادل مناسبی بین فشار بخار و فشار استاتیک برقرار شده و حباب‌های کاویتاسیون با پایداری و انرژی فروپاشی بیشتری تشکیل می‌شوند؛ اما در دمای ۴۰ درجه سلسیوس کارایی کاهش یافت که این افت کارایی به افزایش بیش از حد فشار بخار، تشکیل حفره‌های بزرگ و ناپایدار و وقوع فروپاشی بالشتکی نسبت داده می‌شود؛ پدیده‌ای که شدت ضربه‌های کاویتاسیونی و تولید رادیکال‌های فعال را کاهش می‌دهد. • افزودن H_2O_2 باعث افزایش زمان مورد نیاز برای رسیدن به کارایی حذف مشابه HC خالص شد، زیرا دوز بالای پراکسید واکنش‌های جانبی ایجاد کرده و بخشی از رادیکال‌های OH^\bullet را مصرف می‌کند که منجر به کاهش شدت اکسیداسیون و کندی روند حذف سولفید شد. از سوی دیگر، افزودن هوا نیز بهبود قابل توجهی در کارایی ایجاد نکرد؛ بنابراین، HC خالص به‌تنهایی نزدیک به عملکرد بهینه بوده و نیاز به افزودنی‌های خارجی وجود ندارد.

• داده‌های تجربی تطابق بسیار خوبی با مدل سینتیک مرتبه صفر و شبه مرتبه اول نشان دادند؛ به‌طوری‌که ضرایب تعیین (R^2) در اغلب غلظت‌ها بسیار نزدیک به ۱ به دست آمد. این نتیجه بیانگر آن است که سرعت واکنش حذف سولفید عمدتاً تابع غلظت آن بوده و مکانیسم غالب، واکنش‌های رادیکالی ناشی از فروپاشی حباب‌های کاویتاسیون است.

References

- Ahmadi, M., Silerio-Vázquez, F. De, J., Yaghmaeian, K., Kakavandi, B. and Dewil, R., 2025. Advanced oxidation processes for spent caustic wastewater treatment: a systematic review of efficiency, challenges, and future perspectives. *Environmental Technology and Innovation*, 104436. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2025.104436>.
- Alipour, Z. and Azari, A., 2020. COD removal from industrial spent caustic wastewater: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103678. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103678>.
- Andia, J. P. M., Cayte, A. E. T., Rodriguez, J. M. I., Belon, L. L., Málaga, M. A. C. and Teixeira, L. A. C., 2021. Combined treatment based on synergism between hydrodynamic cavitation and H_2O_2 for degradation of cyanide in effluents. *Minerals Engineering*, 171, 107119. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107119>.
- Arbab, P., Ayati, B. and Ansari, M. R., 2020. Optimization and comparison of single and combined processes using hydrodynamic cavitation for dye removal. *Journal of Water and Wastewater*, 31, 24-42. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2019.147624.2741>.



- Asaddokht, A., Rashidi Mehrabadi, A. and Jalili Ghazizadeh, M. R., 2024. Experimental investigation of hydrodynamic cavitation method's operational parameters for removing organic pollutants from water, case study: methyl orange dye. *Journal of Water and Wastewater*, 35, 58-75. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2024.436296.3395>.
- American Public Health Association, 1926. Standard methods for the examination of water and wastewater. (Vol. 6). [\[Link\]](#)
- Baradaran, S. and Sadeghi, M. T., 2024. Hydrodynamic cavitation overall intensity evaluation via noise characterization and its effect on phenol oxidative degradation. *Results in Engineering*, 23, 102556. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102556>.
- Chakinala, A. G., Gogate, P. R., Burgess, A. E. and Bremner, D. H., 2008. Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 49-54. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.01.003>.
- Chakinala, A. G., Gogate, P. R., Burgess, A. E. and Bremner, D. H., 2009. Industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing. *Chemical Engineering Journal*, 152, 498-502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.05.018>.
- Chen, C., 2013. Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for refinery spent caustics degradation. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 35, 244-250. [\[Link\]](#)
- Chen, F., Jiang, F., Zhu, Y., Hua, Z., Wang, L., Ma, J. et al., 2024. Three-dimensional electro-Fenton system with steel-slag based particle electrode for the treatment of refinery spent caustic. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 112429. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112429>.
- Cintas, P. and Luche, J. L., 1999. Green chemistry. The sonochemical approach. *Green Chemistry*, 1, 115-125. <https://doi.org/10.1039/A900593E>.
- Da Cunha, P. C. R., Ullmann, G., Vieira, L. G. M., Damasceno, J. J. R., Gonçalves, J. C. and De, S. I., 2024. Study of the degradation of sodium dodecyl sulfate surfactant from hydrodynamic cavitation coupled to oxygen injection generated by a low-cost electrolytic cell using solar energy. *Journal of Water Process Engineering*, 64, 105562. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105562>.
- Darandale, G. R., Jadhav, M. V., Warade, A. R. and Hakke, V. S., 2023. Hydrodynamic cavitation a novel approach in wastewater treatment: a review. *Materials Today: Proceedings*, 77, 960-968. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.075>.
- De Graaff, C. M., 2012. Biological treatment of sulfidic spent caustics under haloalkaline conditions using soda lake bacteria. PhD. Thesis, Wageningen University and Research, Wageningen, Netherlands. 132 Pages. [\[Link\]](#)
- Delale, C. F., Okita, K. and Matsumoto, Y., 2005. Steady-state cavitating nozzle flows with nucleation. *Journal of Fluids Engineering*, 127, 770-777. <https://doi.org/10.1115/1.1949643>.
- Devia-Orjuela, J. S., Agudelo-Carrascal, I. C., Gamba-Martínez, L. N., Garzón, L. S., Agudelo-Valencia, R. N., Machuca-Martínez, F., 2024. A hydrodynamic cavitation prototype reactor evaluation for decreasing cephalixin concentration in aqueous solution. *Results in Engineering*, 22, 102257. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102257>.
- Duarte Santos, B. F., 2015. Optimization of wastewater quality in the sines refinery. MSc. Thesis, Faculdade De Ciências E Tecnologia Universidade Nova De Lisboa, Lisbon, Portugal. 124 Pages. [\[Link\]](#)
- Ellis, C. E., Lawson, R. J. and Brandenburg, B. L., 1994. *Wet Air Oxidation of Ethylene Plant Spent Caustic*. American Institute of Chemical Engineers, New York, NY, United States. [\[Link\]](#)
- Elmi, R., Farshi, A., Nejaei, A., Ramazani, M. E. and Alaie, E., 2021. Treatment of spent caustic effluent of oil refinery with catalytic oxidation and optimization of relevant parameters using response surface methodology. *Anthropogenic Pollution*, 5. <https://doi.org/10.22034/ap.2021.1923341.1093>.



- Fazli, N., Mutamim, N. S. A., Shem, C. Y. and Rahim, S. A., 2019. Bioelectrochemical cell (BeCC) integrated with Granular Activated Carbon (GAC) in treating spent caustic wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 104, 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.08.019>.
- Gawande, G., Mali, P., Dhavane, P. and Nahata, Y., 2024. Hydrodynamic cavitation – a promising technology for water treatment. *Materials Today: Proceedings*, 124, 129-139. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.05.075>.
- Gogate Parag, R. and Pandit Aniruddha, B., 2001. Hydrodynamic cavitation reactors: a state of the art review. *Reviews in Chemical Engineering*, 17, 1-85. <https://doi.org/doi:10.1515/REVCE.2001.17.1.1>.
- Ji, H., Lan, Y., Nie, Shuang, Qin, T., Nie, Songlin, Zhou, J., 2022. Synergistic effect of hydrodynamic cavitation characteristics of self-excited oscillation cavity for degradation of dye wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 380, 135116. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135116>.
- Kanthale, P., Pandey, R., Thakur, D., Gujar, S. K., Gogate, P. R., Thakre, S. et al., 2023. Application of combined hydrodynamic cavitation and Fenton reagent for COD reduction of cellulosic fiber industry effluents. *Journal of Water Process Engineering*, 56, 104500. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104500>.
- Kapoor, K. L., 2001. *A Textbook of Physical Chemistry*. Macmillan. 3rd Ed. Vol. 3. Macmillan, Haryana, India. [Link]
- Kolivand, Z., Nabi Bidhendi, G. R. and Mehrdadi, N., 2025. Treatment of the spent caustic wastewater by hydrodynamic cavitation and its combination with H₂O₂ and Air. *Journal of Engineering and Technology Management*, 78, 366-388. [Link]
- Liu, H., Zhao, J. and Yu, J., 2025. Investigation on structural optimization of rotational hydrodynamic cavitation reactor with a tapered rotor for organic dyes degradation. *Chemical Engineering Research and Design*, 218, 653-663. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.05.036>.
- Merdoud, R., Aoudjit, F., Mouni, L. and Ranade, V. V., 2024. Degradation of methyl orange using hydrodynamic Cavitation, H₂O₂ and photo-catalysis with TiO₂-coated glass fibers: key operating parameters and synergistic effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, 103, 106772. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106772>.
- Mishra, K. P. and Gogate, P. R., 2010. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. *Separation and Purification Technology*, 75, 385-391. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.09.008>.
- Niknejad, A. S., Bazgir, S., Ardjmand, M. and Shirazi, M. M. A., 2021. Spent caustic wastewater treatment using direct contact membrane distillation with electroblown styrene-acrylonitrile membrane. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18, 2283-2294. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02972-x>.
- OFR, O. of the F. R., 1982. Appendix A: priority pollutants. Fed. Reg. 47, 52309. U.S. Government Publishing Office (GPO), Washington, DC, USA. [Link]
- Panda, D., Saharan, V. K. and Manickam, S., 2020. Controlled hydrodynamic cavitation: a review of recent advances and perspectives for greener processing. *Processes*, 8, 220. [Link]
- Petković, S. D., Adnađević, B. K. and Jovanović, J. D., 2019. A novel advanced technology for removal of phenol from wastewaters in a Ventury reactor. *Thermal Science*, 23, 1935-1942. [Link]
- Rahmanisa, R. A. and Widiassa, I. N., 2020. Application of the Fenton process in the petroleum refinery spent caustic wastewater treatment. *Reaktor*, 20, 96-102. [Link]
- Rajoriya, S., Bargole, S. and Saharan, V. K., 2017. Degradation of reactive blue 13 using hydrodynamic cavitation: effect of geometrical parameters and different oxidizing additives. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 192-202. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.005>.
- Raut-Jadhav, S., Badve, M. P., Pinjari, D. V., Saini, D. R., Sonawane, S. H. and Pandit, A. B., 2016. Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H₂O₂ and ozone). *Chemical Engineering Journal*, 295, 326-335. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.019>.



- Rita, A. I., Nabais, A. R., Neves, L. A., Huertas, R., Santos, M., Madeira, L. M. et al., 2022. Assessment of the potential of using nanofiltration polymeric and ceramic membranes to treat refinery spent caustic effluents. *Membranes (Basel)*, 12, 98. [\[Link\]](#)
- Roudsari, M. H., Soltani, M., Seyedin, S. H. and Chen, P., 2017. Investigation on new method of spent caustic treatment. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST)*, 4, 7459-7464. [\[Link\]](#)
- Seyedin, S. and Hassanzade Ganroudsari, M., 2018. Evaluation of the different methods of spent caustic treatment. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology (IJARSET)*, 5, 5275-5283. [\[Link\]](#)
- Shokri, A. and Nasernejad, B., 2024. Electrocoagulation process for spent caustic treatment: optimization, sludge analysis and economic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 135, 471-479. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.01.058>.
- Suryawanshi, P. G., Bhandari, V. M., Sorokhaibam, L. G., Ruparelia, J. P. and Ranade, V. V., 2018. Solvent degradation studies using hydrodynamic cavitation. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 37, 295-304. <https://doi.org/10.1002/ep.12674>.
- Thanekar, P., Gogate, P. R., Znak, Z., Sukhatskiy, Y. and Mnykh, R., 2021. Degradation of benzene present in wastewater using hydrodynamic cavitation in combination with air. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105296. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105296>.
- Thanekar, P., Panda, M. and Gogate, P. R., 2018. Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 567-576. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.001>.
- Wang, B., Jiao, H., Su, H. and Wang, T., 2022. Degradation of pefloxacin by hybrid hydrodynamic cavitation with H₂O₂ and O₃. *Chemosphere*, 303, 135299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135299>.
- Wang, B., Su, H. and Zhang, B., 2021. Hydrodynamic cavitation as a promising route for wastewater treatment – a review. *Chemical Engineering Journal*, 412, 128685. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128685>.
- Xue, L., Ren, W., Liu, J., Liu, G., Wang, Y., Bie, H. et al., 2025. Effect of structural parameters on cavitation performance of a novel counter-rotating hydrodynamic cavitation reactor for seawater pre-treatment. *Desalination*, 610, 118927. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.118927>.
- Yi, C., Lu, Q., Wang, Y., Wang, Y. and Yang, B., 2018. Degradation of organic wastewater by hydrodynamic cavitation combined with acoustic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 43, 156-165. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.01.013>.
- Zhang, X., Liu, T., Zhang, Y., Cai, Z. and Wan, Q., 2023. Co-operative harmless treatment and neutralization utilization process research of LPG spent caustic coupled chloroaluminate ionic liquid spent catalysts. *Journal of Water Process Engineering*, 52, 103507. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103507>.
- Zhao, Y., Yang, Q. S., Zhou, Z. B., Wang, Y. X., Zhao, Q., Li, B. H. et al., 2014. The potential of biological degradation of refinery spent caustic by sequence batch reactor process. *Petroleum Science and Technology*, 32, 922-929. <https://doi.org/10.1080/10916466.2011.627406>.

