



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Investigation of p-nitrophenol degradation in a rotating packed bed reactor in the presence of Fenton reagent

Maryam Ghorbani Aghbolaghi, Mahdiah Abolhasani*

Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 30/Oct/2021

Revised: 28/Feb/2022

Accepted: 14/Mar/2022

Keywords:

Rotating packed bed reactor,
Fenton oxidation,
Water treatment,
P-nitrophenol

ABSTRACT

In this paper, the degradation of p-nitrophenol (PNP) by high gravity technology in the presence of Fenton reagent is investigated. In this process, a rotating packed bed reactor with a blade packing consisting of twelve blades was used. The purpose of this study was to investigate the effect of pH (3, 4, and 5), as well as the rotational speed of the rotating packed bed (600, 800, 1000, and 1200 rpm), the flow rate of inlet liquid (50 and 100 l/h), the dosage of hydrogen peroxide (1.25, 2.25, 3.25 and 4.25 ml) and the concentration of ferrous sulfate (0.1, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.6 mM) on the PNP degradation. The initial solution contains 100 mg/l PNP. The results showed that excessive increase of rotational speed (more than 800 rpm) and increase of liquid inlet flow rate to 100 l/h did not contribute to the degradation of pollutant and reducing PNP removal efficiency. Increasing the amount of hydrogen peroxide from 1.25 to 3.25 ml improves the degradation of the pollutant, but increasing this amount to 4.25 does not help to improve the PNP removal process. Increasing the concentration of ferrous sulfate from 0.1 to 0.5 mM reduces the degradation time of the contaminant, but increasing the concentration to 0.6 mM has the opposite effect. In the best case, ie pH 5, the rotational speed of 800 rpm, the liquid inlet flow rate of 50 l/h, Fe^{2+} concentration of 0.5 mM, and H_2O_2 of 3.25 ml, PNP in 70 minutes destroyed completely (100%).

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.25076.2022>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Chemical Engineering. E-mail address: m.abolhasani@semnan.ac.ir

How to cite this article: Ghorbani Aghbolaghi, M., & Abolhasani, M. (2023). Investigation of p-nitrophenol degradation in a rotating packed bed reactor in the presence of Fenton reagent. *Applied Chemistry*, 18(66), 79-98. (in Persian)

بررسی تخریب پی نیتروفنول در راکتور بستر پر شده چرخان در حضور واکنشگر فنتون

مریم قربانی آقبلاغی، مهدیه ابوالحسنی*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۸/۰۸

تاریخ تصحیح: ۰۰/۱۲/۰۹

تاریخ پذیرش: ۰۰/۱۲/۲۳

چکیده

در این مقاله به بررسی تخریب پی نیتروفنول (PNP) از طریق فناوری گرانش بالا در حضور واکنشگر فنتون پرداخته شده است. در این فرایند از یک راکتور بستر پر شده چرخان با پکینگ تیغه‌ای شامل دوازده تیغه استفاده شد. هدف از این کار بررسی اثر pH (۳، ۴ و ۵)، همچنین سرعت چرخش بستر پر شده چرخان (۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ دور بر دقیقه)، سرعت جریان ورودی مایع (۵۰ و ۱۰۰ لیتر بر ساعت)، مقدار هیدروژن پراکسید (۱/۲۵، ۲/۲۵، ۳/۲۵ و ۴/۲۵ میلی لیتر) و غلظت سولفات آهن هفت آبه (۰/۱، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۶ میلی مولار) بر میزان تخریب PNP می‌باشد. محلول اولیه حاوی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر PNP است. نتایج نشان داد که افزایش بیش از حد سرعت چرخش (بیش از ۸۰۰ دور بر دقیقه) و افزایش نرخ جریان ورودی مایع به ۱۰۰ لیتر بر ساعت کمکی به تخریب آلاینده نمی‌کند و موجب کاهش بازده حذف PNP می‌شود. افزایش مقدار هیدروژن پراکسید از ۱/۲۵ تا ۳/۲۵ میلی لیتر موجب بهبود تخریب آلاینده می‌شود ولی افزایش این مقدار به ۴/۲۵ کمکی به بهبود فرایند حذف PNP نمی‌کند. افزایش غلظت سولفات آهن هفت آبه از ۰/۱ تا ۰/۵ میلی مولار موجب کاهش زمان تخریب PNP می‌شود ولی افزایش غلظت به ۰/۶ میلی مولار نتیجه عکس دارد. در بهترین حالت، یعنی pH برابر ۵، سرعت چرخش ۸۰۰ دور بر دقیقه، سرعت جریان ورودی مایع برابر ۵۰ لیتر بر ساعت، غلظت Fe^{2+} برابر ۰/۵ میلی مولار و مقدار H_2O_2 برابر ۳/۲۵ میلی لیتر، PNP در ۷۰ دقیقه به طور کامل (۱۰۰٪) تخریب شد.

کلمات کلیدی: راکتور بستر پر شده چرخان، اکسیداسیون فنتون، تصفیه آب، پی نیتروفنول.

۱- مقدمه

آب یک ماده‌ی ضروری برای زندگی بر روی زمین و جزئی از بدن همه موجودات زنده است. افزایش جمعیت جهان و کاهش منابع آب نگرانی‌هایی را برای تأمین آب مورد نیاز کشورهای مختلف در سراسر جهان به وجود آورده است. آلودگی آب یکی از بزرگترین مشکلات در دنیای امروز است که باعث مرگ و میر انسان‌ها و جانوران و از بین رفتن پوشش گیاهی در جهان می‌شود. در حالت کلی بهترین راهکار، تصفیه و حذف مواد آلاینده قبل از ورود به طبیعت و آب‌ها می‌باشد. در بین ترکیبات شیمیایی موجود در پساب‌های صنعتی، فنول از جمله آروماتیک‌های تک حلقه‌ای مهم است. این ماده و مشتقاتش علاوه بر روش‌های مصنوعی از طریق پدیده‌های طبیعی نیز وارد منابع آب شده و همچنین به دلیل پایداری در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی، مورد توجه می‌باشند [۱]. فنول و مشتقاتش در پساب‌های صنعتی زیادی از جمله پالایشگاه‌های نفت، پتروشیمی‌ها، کارخانجات تولید مواد شیمیایی، کارخانه‌های مواد منفجره و کوره زغال کک دیده می‌شوند [۲]. یکی از این

مشتقات فنولی پی نیتروفنول^۱ (PNP) است که در صنایع پتروشیمی و صنایع تولید مواد آلی دیده می شود [۳]. PNP یک جامد، زرد رنگ و بلوری است که فرمول شیمیایی آن $C_6H_5NO_3$ و وزن مولکولی آن ۱۳۹/۱۱ گرم برمول است و بوی شیرین و تند دارد [۴]. پساب حاوی PNP از جمله پساب های سمی، خطرناک و سرطان زاى صنعتی است که عدم تصفیه پساب حاوی این آلاینده، خطرات زیست محیطی بسیاری به دنبال دارد [۵ و ۶]. این آلاینده از طریق پوست جذب می شود. چشم، پوست و مجاری تنفسی را تحریک می کند و استنشاق و بلع آن باعث سردرد، آبی شدن لب، گوش، ناخن و آسیب به کلیه و کبد می شود. این ماده به دلیل پایداری، تجزیه بیولوژیکی دشواری دارد و به دلیل آزاد کردن ترکیبات سمی، اثرات زیان آوری بر روی محیط زیست باقی می گذارد. لذا تبدیل این ماده سمی به ترکیبی که برای محیط زیست مضر نباشد امری ضروری است [۷].

امروزه با استفاده از فناوری های نوین و انواع روش های تصفیه پساب به حذف و تخریب انواع پساب های فنولی پرداخته می شود. یکی از این روش های نوآورانه، فناوری گرانش بالا است که با استفاده از یک راکتور بستر پر شده چرخان (RPB^۲) انتقال جرم را در تصفیه پساب های مختلف به خصوص پساب های صنعتی بهبود می بخشد [۸]. تکنولوژی گرانش بالا که اولین بار توسط رامشا^۳ در سال ۱۹۸۱ معرفی شد، در بسیاری از زمینه های مهندسی شیمی کاربرد دارد. ایده اصلی یک دستگاه گرانش بالا، بهبود راندمان فرآیند با افزایش آشفتگی و افزایش سطح تماس بین فازهای مختلف و کاهش ضخامت لایه مرزی است [۸ و ۹]. راکتور بستر پر شده چرخان با استفاده از سرعت چرخشی بالا و تولید نیروی گریز از مرکز بسیار بالا، باعث کوچک شدن اندازه قطرات مایع و افزایش انتقال جرم می شود [۱۰]. توجه روز افزون به انواع راکتورهای RPB، هزینه های عملیاتی را پایین آورده و موجب بهبود عملکرد تصفیه آلاینده ها می گردد [۱۰ و ۱۱]. RPB ها با داشتن بستر پر شده چرخان با سرعت بالا و سرعت جریان ورودی محلول، موجب افزایش نفوذ درون ذره، انتقال جرم سریع تر نسبت به راکتور ناپیوسته همزن دار و تصفیه بهتر پساب می شوند [۱۲-۱۴]. استفاده و تلفیق تکنولوژی گرانش بالا با سایر فرآیندهای تصفیه پساب می توانند منجر به کارایی بهتر تصفیه پساب گردد. از جمله این فرایندها ادغام فرآیند گرانش بالا با فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می باشد که برای تصفیه انواع آلاینده های صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است، و موجب تولید بیشتر رادیکال های آزاد هیدروکسیل (OH^\bullet) و اکسید شدن ترکیبات آلی می گردد [۱۵]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به سه دسته تقسیم بندی شده است که عبارت اند از: فرآیند کاویتاسیون، فرآیند فتوکاتالیزتی و فرآیند فنتون [۱۶]. اکسایش مواد آلی توسط آهن و هیدروژن پراکسید را شیمی فنتون می نامند [۱۷]. همه ترکیبات آروماتیک بعد از گذشت چند ساعت از شروع واکنش با فرآیند فنتون تجزیه می شوند [۱۸]. واکنش فنتون بر دو نوع هموزن و هتروژن است. واکنش فنتونی که در آن از نمک آهن به عنوان کاتالیزت استفاده شده است فنتون هموزن نامیده می شود، در حالی که فنتون هتروژن با استفاده از کاتالیزت های جامد بر پایه فلز مانند مگنتیت و هماتیت توسعه

¹ P-nitrophenol

² Rotating Packed Bed

³ Ramshaw

یافته است [۱۷]. در فرایند فنتون از طریق واکنش شیمیایی بین یون آهن و هیدروژن پراکسید، رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل تولید می‌شود [۱۹ و ۲۰]. واکنش‌های انجام شده طبق رابطه (۱) و (۲) می‌باشند [۲۱-۲۳].



تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط اسیدی انجام می‌شود. رادیکال‌های هیدروکسیل به ترکیبات آلی حمله کرده و آن را تجزیه می‌کنند [۲۰]. فاکتورهای مهم برای فرآیند فنتون عبارتند از: pH عملیاتی، مقدار یون‌های آهن دو ظرفیتی، مقدار هیدروژن پراکسید، غلظت اولیه مواد آلاینده و دمای محیط. استفاده از RPB در حضور فرایند فنتون (RPB/ فنتون) به عنوان یک فرآیند نوآورانه موجب هرچه بهتر شدن تخریب انواع آلاینده‌ها شده است و استفاده هم‌زمان از این دو فرآیند، توانایی اکسیدکنندگی را افزایش می‌دهد [۲۴ و ۲۵]. در فرآیند فنتون باید به نسبت مولی غلظت آهن دو ظرفیتی و مقدار هیدروژن پراکسید توجه شود [۲۶].

در ادامه به بررسی ادغام فناوری گرانش بالا با فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته پرداخته می‌شود. کین^۱ و همکارانش تخریب و معدنی‌سازی آنیلین با فرآیند ازون/ فنتون با استفاده از فناوری گرانش بالا را بررسی کردند که موجب حذف کامل آنیلین در ۱۰ دقیقه به صورت ۱۰۰٪ شد. در این بررسی فاکتور گرانش بالای ۱۰۰، pH برابر ۵، غلظت آهن دو ظرفیتی برابر ۰/۸ میلی مول برلیتر و مقدار هیدروژن پراکسید برابر ۲/۵ میلی لیتر بود و راندمان حذف TOC در ۶۰ دقیقه به ۸۹٪ رسید [۲۷]. در پژوهش دیگری، تخریب فنول به وسیله ازون در حضور معرف فنتون در یک بستر پرشده چرخان انجام شد. در این بررسی مشخص شد که افزایش سرعت چرخش بستر و افزایش غلظت هیدروژن پراکسید موجب بهبود فرآیند تصفیه می‌شود [۲۸]. تخریب پساب حاوی نیترو بنزن با فناوری گرانش بالا توسط ویزو^۲ و همکارانش انجام شد و مشخص شد راکتور بستر پر شده چرخان نسبت به راکتور دیسک چرخشی عملکرد بهتری دارد [۲۹]. در کار دیگری در راکتور بستر پر شده چرخان، ازناسیون محلول آبی فنول با کاتالیزور پلاتین موجب حذف ۹۴٪ فنول شد [۳۰]. چانگ^۳ و همکارانش ترکیب اوزوناسیون کاتالستی و فتولیز دی متیل فتالات را در یک راکتور بستر پر شده چرخان بررسی کردند که مشخص شد، افزایش سرعت بستر بیش از ۱۲۰۰ دور بر دقیقه بازده فرایند را کاهش می‌دهد [۳۱]. زنگ^۴ و همکارانش ازناسیون پساب اسیدی فنول با ازون/ آهن دو ظرفیتی را در یک راکتور بستر پر شده چرخان مورد بررسی قرار دادند که منجر به افزایش BOD/COD محلول فنول از ۰/۲ به ۰/۵۸ شد [۱۹]. رسیدن به راندمان حذف برابر ۹۰٪ در حذف آمونیوم از محلول آبی، در راکتور بستر پر شده چرخان، توسط

¹ Qin

² Weizhou

³ Chang

⁴ Zeng

وو^۱ و همکاران انجام شد [۳۲]. استفاده از فناوری گرانش بالا و بررسی اثر سرعت چرخش و سرعت جریان مایع توسط بین^۲ و همکاران بررسی شد و مشخص شد افزایش سرعت چرخش بستر موجب بهبود فرآیند تصفیه می‌شود [۳۳]. در بررسی دیگری نشان داده شد که افزایش سرعت چرخش بستر اثر مثبتی در تخریب فنول دارد [۳۴]. یک مطالعه تجربی در مورد اثر فرآیند فنتون در تصفیه پساب دی نیترو تولوئن در یک بستر پر شده چرخان و سرعت چرخش بستر ۱۴۰۰-۴۰۰ دور بر دقیقه انجام شد که نتیجه آن حذف ۹۷٪ آلاینده بود [۳۵]. وی^۳ و همکارانش تصفیه پساب سنتزی کک را در راکتور بستر پر شده چرخان در ادغام با فرآیند ازون بررسی کردند که موجب اثر هم افزایی ازون/فنتون نسبت به ازون تنها بود و منجر به حذف ۱۰۰٪ فنول شد [۳۶]. همچنین زنگ و همکاران به این نتیجه رسیدند که، سیستم RPB/O₃ بازده حذف ۲۵٪ بیشتر آلاینده‌ها را نسبت به STR^۴ داشته است [۱۹]. زنگ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ تخریب فنول به وسیله ازون را در یک بستر پر شده چرخان در حضور معرف فنتون انجام دادند. به موجب این بررسی میزان تخریب فنول در فرآیند ازون/فنتون ۲۰٪ بیشتر بوده است [۲۸]. تشکیل همزمان آهن صفر نانو مقیاس و تخریب فاضلاب نیتروبنزن در راکتور بستر پر شده چرخان توسط جیائو^۵ و همکاران انجام شد که مشخص شد استفاده از راکتور با فناوری گرانش بالا موجب تشدید اختلاط میکرو می‌شود [۳۷]. در بررسی دیگری به جذب فنول توسط کربن فعال در راکتور بستر پر شده چرخان پرداخته شد که در این بررسی نشان دادند که RPB پتانسیل بالایی برای بازیابی فنول از فاضلاب دارد [۳۸]. تخریب نیتروبنزن به کمک O₃/FeOOH توسط بستر پر شده چرخان توسط وی انجام شد که منجر به حذف ۹۴ درصدی COD پساب بعد از ۴۰ دقیقه شد [۳۹]. تخریب پساب حاوی نیتروبنزن توسط فرآیند اکسیداسیون ازون پرسولفات در یک بستر پر شده چرخان انجام شد و نشان داده شد که pH اولیه و فاکتور گرانش بالا و مقدار اضافه پرسولفات تاثیر مثبتی در بهبود عملکرد فرآیند دارد [۴۰]. در بررسی ونگ^۶ و همکارانش مشخص شد که راکتور بستر پر شده چرخان انتقال جرم ازون را در تخریب فنول افزایش می‌دهد [۴۱].

در کار قبلی نویسندگان، به حذف PNP از آب در حضور واکنشگر فنتون و تحت امواج فراصوت در یک راکتور ناپیوسته پرداخته شد [۲۱]. با توجه به مطالعات انجام شده فرآیند حذف PNP در RPB در حضور فنتون انجام نشده است و با توجه به این که PNP جز آلاینده‌های سمی، سرطان زا و خطرناک است؛ ضرورت تخریب و حذف آن از آب‌های آلوده قبل از ورود به چرخه طبیعت ضروری است. با توجه به خطرناک بودن این آلاینده، طبق استانداردهای سازمان محیط زیست حداکثر غلظت مجاز PNP در آب آشامیدنی ۱ میکرو گرم بر لیتر و در دیگر آب‌ها ۱۰ میکرو گرم بر لیتر است [۴۲]. همچنین، PNP به علت وجود

¹ Wu

² Yin

³ Wei

⁴ Stirred tank reactor

⁵ Jiao

⁶ Wang

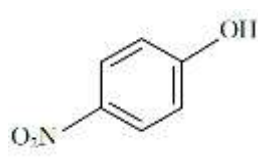
گروه‌های حاوی نیتروژن در حلقه بنزن تجزیه بیولوژیکی دشواری دارد [۴۳]. وجه تمایز کار حاضر با مقالات دیگر در زمینه تخریب آلاینده‌های آلی، استفاده نکردن از ازن در تصفیه پساب است. زیرا ازن خود یک آلاینده زیست محیطی محسوب می‌شود و اثر تخریبی شدیدتری بر مخاط و اندام‌های تنفسی دارد.

در این مطالعه، به بررسی تخریب PNP در RPB به کمک فنتون هموزن پرداخته شده است. همچنین اثر pH، سرعت چرخش بستر پر شده چرخان، سرعت جریان ورودی مایع، اثر افزایش مقدار H_2O_2 و افزایش غلظت Fe^{2+} بر روی تخریب PNP بررسی شده است.

۲- شرح آزمایش

۲-۱- مواد

در آزمایش‌های انجام شده، PNP با درصد خلوص ۹۹٪، هیدروژن پراکسید با خلوص ۳۰٪ و سولفات آهن هفت آبه ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) مورد استفاده قرار گرفته که تمامی آن‌ها از شرکت مرک^۱ خریداری شده‌اند. برای تنظیم pH از دو محلول اسیدکلریدریک و سدیم هیدروکسید استفاده شد. ساختار مولکولی PNP در شکل ۱ نشان داده شده است.

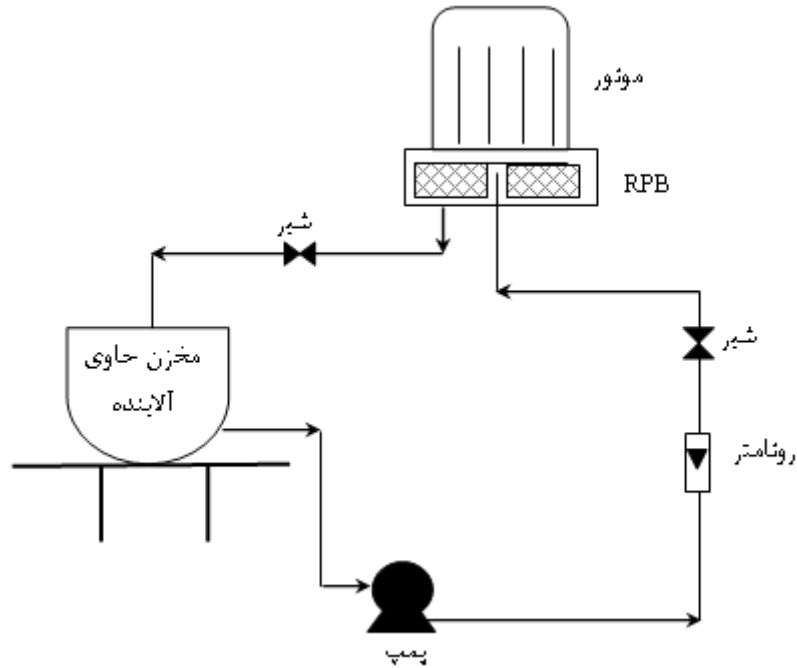


شکل ۱. ساختار مولکولی PNP [۴۴].

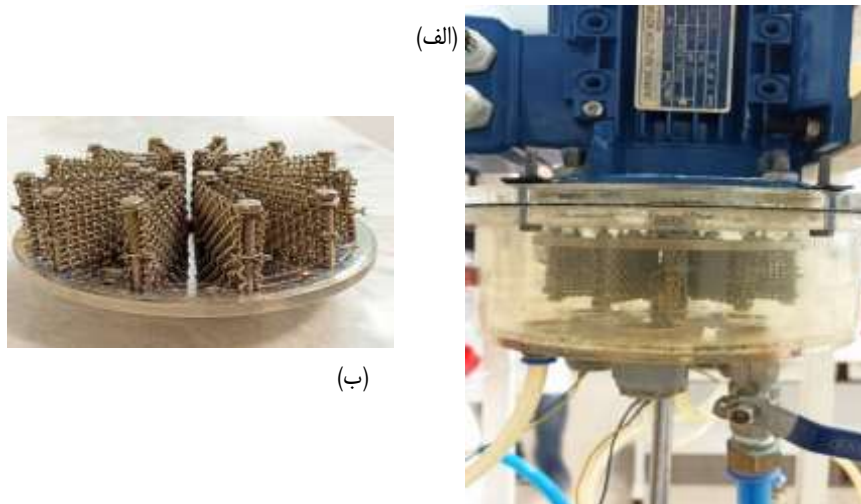
۲-۲- دستگاه آزمایشگاهی

طرحواره‌ای از دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است. آزمایش‌ها در یک راکتور RPB مجهز به بستر پر شده تیغه‌ای انجام شد. برای ورود مایع به راکتور از دو توزیع کننده مایع استفاده شده است که قطر سوراخ‌های هر کدام از توزیع کننده‌ها ۱ میلی‌متر است. محفظه راکتور از پلکسی گلاس به ضخامت ۱ سانتی‌متر به ارتفاع ۷۳ میلی‌متر و قطر ۱۹۰ میلی‌متر ساخته شده است. پکینگ یا بستر تیغه‌ای که در این آزمایش استفاده شد، توری مانند و از جنس استیل ضد زنگ و شامل ۱۲ عدد تیغه مشبک (با مش ۱×۱ میلی‌متر) است که با زاویه ۳۰ درجه نسبت به هم بر روی یک دیسک چرخان قرار گرفته‌اند. ارتفاع تیغه‌ها ۳۷ میلی‌متر، و قطر داخلی و قطر خارجی آن به ترتیب ۳۹ و ۱۳۸ میلی‌متر است. تصویری از راکتور و پکینگ مورد استفاده در شکل ۳ نشان داده شده است.

¹ Merck



شکل ۲. طرحواره‌ای از سیستم آزمایشگاهی.



شکل ۳. (الف) راکتور RPB و (ب) بستر پکینگ تیغه‌ای.

۲-۳- روش آزمایش

در ابتدا محلول ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر PNP ساخته شد، این غلظت با توجه به غلظت PNP در پساب برخی پتروشیمی‌های کشور (مانند شیراز و کرمانشاه) انتخاب گردید. برای اختلاط، از مگنت و استیرر استفاده شد. در این کار، اثر pH های مختلف ۳، ۴ و ۵ مورد بررسی قرار گرفت. غلظت‌های ۰/۱، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۶ میلی مولار Fe^{2+} و مقدار ۱/۲۵، ۲/۲۵، ۳/۲۵ و ۴/۲۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید در حجم یک لیتر محلول استفاده شد. همچنین اثر سرعت چرخش بستر ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ دور بر دقیقه بر میزان کاهش غلظت PNP مورد بررسی قرار گرفت (دامنه تغییرات عوامل تاثیر گذار از روی مراجع

مختلف مانند [۱۹، ۲۷، ۳۹-۴۱] انتخاب گردید). کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط، ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. آزمایش‌ها در دو سرعت جریان ورودی مایع ۵۰ و ۱۰۰ لیتر بر ساعت انجام شد. پس از ساخت محلول آلاینده PNP، محلول حاوی سولفات آهن هفت‌آبه، به مخزن انتقال داده شد. سرعت چرخش بستر از طریق دور سنج تنظیم شد. با روشن شدن موتور، هیدروژن پراکسید به مخزن اضافه شد و بلافاصله مایع به وسیله پمپ وارد راکتور شد و بعد از تصفیه از طریق شیر خروجی به مخزن بازگشت. لازم به ذکر است که، با روشن شدن پمپ، مخلوط حاوی آلاینده از طریق توزیع‌کننده‌های مایع وارد راکتور می‌شود و به علت نیروی گریز از مرکز بالا (چندین برابر گرانش زمین) و حرکت شعاعی مایع به درون بستر پر شده پاشیده می‌شود. از آنجایی که بستر با سرعت بالا در حال چرخش می‌باشد، در اثر برخورد مایع و تیغه‌ها، مایع به قطرات ریز و فیلم‌های متعدد تبدیل شده و به محفظه راکتور پلکسی گلاس ریخته می‌شوند. هر چند بستر تلاطم لازم را ایجاد می‌کند ولی در انتقال مایع به درون راکتور نقشی ندارد. بنابراین، برای انتقال مایع به داخل راکتور از پمپ استفاده شده است. در این آزمایش‌ها برای اندازه‌گیری میزان جذب و محاسبه غلظت PNP از UV اسپکتروفوتومتر (T80 +UV/VIS spectrometer PG instruments) در طول موج ۴۰۶ نانومتر برای pH=۵ و طول موج ۳۷۳ نانومتر برای pH=۳ و ۴ استفاده شده است.

۳- تاثیر پارامترهای مختلف بر تخریب PNP

در این کار، واکنش فنتون از نوع هموزن است و در کل، مخلوط یک فازی است. در ادامه اثر پارامترهای مختلف بر میزان تخریب PNP بررسی می‌شود.

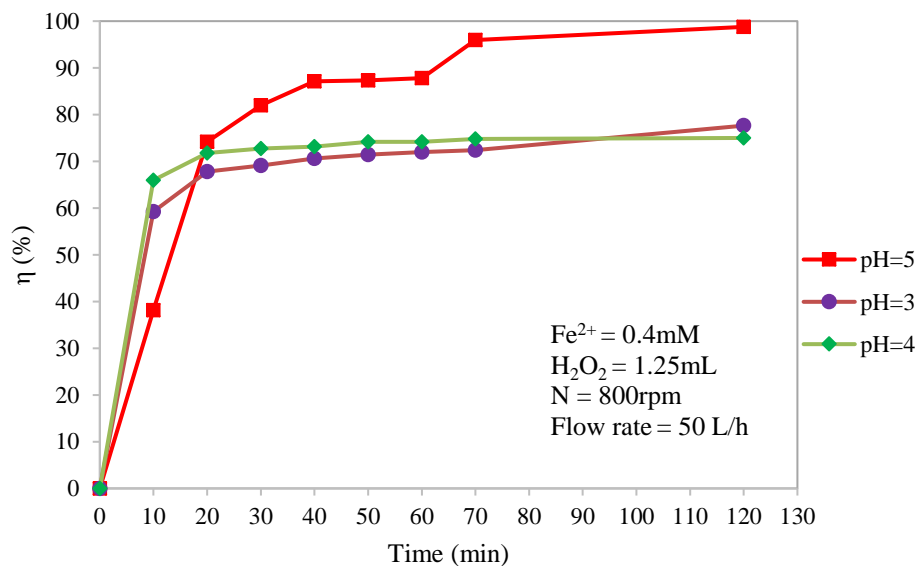
۳-۱- اثر pH بر بازده حذف PNP

نتایج حاصل از بررسی pH بر روی تخریب PNP در سه pH برابر با ۳، ۴ و ۵ در شکل ۴ مشاهده می‌شود. در این آزمایش‌ها، سرعت چرخش بستر پر شده چرخان ۸۰۰ دور بر دقیقه، غلظت Fe^{2+} ۰/۴ میلی مولار، مقدار H_2O_2 ۱/۲۵ میلی لیتر، سرعت جریان ورودی ۵۰ لیتر بر ساعت و دمای محیط ۲۵ درجه سانتیگراد بود. بازده حذف PNP، η ، از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۲۷].

$$\eta(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

در این رابطه، C_0 (mg/L) غلظت اولیه PNP و C_t (mg/L) غلظت خروجی در زمان t است. در pH برابر با ۵ محلول در زمان ۱۲۰ دقیقه تقریباً بطور کامل (۹۹٪) تخریب شده است، ولی در دو pH برابر با ۳ و ۴ تخریب به خوبی صورت نگرفته است و با گذشت زمان ۱۲۰ دقیقه در pH برابر با ۳ تنها ۷۸٪ و در pH برابر با ۴ فقط ۷۵٪ آلاینده تخریب شده است. فرآیند فنتون در محیط اسیدی انجام می‌شود. در واقع واکنش فنتون یک واکنش سریع است که در ابتدا سرعت واکنش بالاست و به تدریج از سرعت واکنش کاسته می‌شود. این یکی از معایب فرآیند فنتون می‌باشد که در این آزمایش هم مشخص است. در pH برابر با ۵

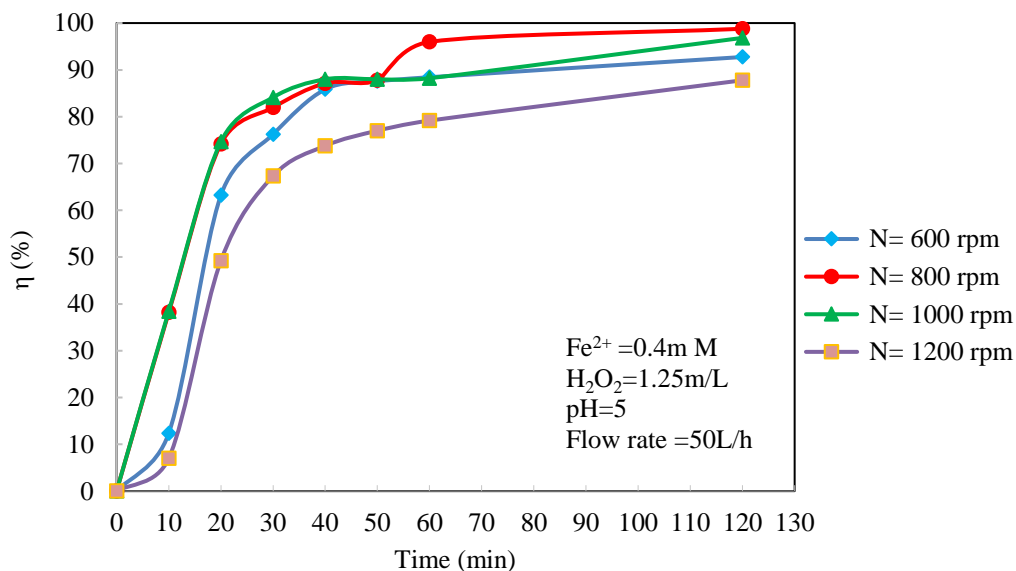
بیشترین میزان تخریب انجام شد، و طبق شکل ۴ در زمان ۷۰ دقیقه ۹۶٪ آلاینده تخریب شده است و با گذشت زمان از سرعت تخریب کم شده و در زمان ۱۲۰ دقیقه تقریباً تخریب کامل آلاینده انجام شده است. محلول PNP به خودی خود اسیدی است و pH آن طبق مشاهدات انجام شده بین ۵/۵ تا ۶ است. طبق آزمایش‌های انجام شده مشاهده شد که در محیط‌های با pH بسیار پایین، تخریب پساب PNP به خوبی انجام نمی‌شود. وقتی PNP در محیط با pH بسیار پایین قرار می‌گیرد تعادل به سمتی می‌رود که تا حدودی اسیدی بودن محیط را خنثی می‌کند. در نتیجه، واکنش به سمت شکل مولکولی می‌رود. محلول PNP در حالت مولکولی خاصیت آب‌گریزی بیشتری دارد و در حالت یونی خاصیت آب‌دوستی زیادی دارد [۴۵ و ۴۶]. در نتیجه بازده تخریب در حالت مولکولی در محیط با pH پایین کاهش می‌یابد و تصفیه‌ی پساب به خوبی صورت نمی‌گیرد. همچنین افزایش pH باعث بهبود تولید یون هیدروکسیل می‌شود [۲۴]. افزایش pH خاصیت کاتالیزوری آهن دو ظرفیتی را افزایش می‌دهد زیرا خود آهن دو ظرفیتی آغازکننده برای تحریک واکنش زنجیره‌ای برای تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل است [۲۷]. همان‌طور که قابل مشاهده است، در این آزمایش به واکنش زمان داده شده تا آلاینده به طور ۱۰۰٪ تخریب شود. در بهترین شرایط یعنی در pH برابر ۵، سرعت چرخش بستر ۸۰۰ دور بر دقیقه، سرعت جریان ورودی مایع برابر ۵۰ لیتر بر ساعت، مقدار هیدروژن پراکسید برابر ۱/۲۵ میلی لیتر، غلظت سولفات آهن هفت‌آبه برابر ۰/۴ میلی مولار و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، PNP در ۱۲۰ دقیقه تقریباً به طور کامل تخریب شد.



شکل ۴. بررسی اثر pH بر بازده حذف PNP، سرعت چرخش بستر پر شده چرخان ۸۰۰ دور بر دقیقه، غلظت Fe^{2+} برابر با ۰/۴ میلی مولار، مقدار H_2O_2 برابر ۱/۲۵ میلی لیتر، سرعت جریان ورودی ۵۰ لیتر بر ساعت و دمای محیط ۲۵ درجه سانتیگراد.

۳-۲- اثر سرعت چرخش بستر پر شده چرخان بر بازده حذف PNP

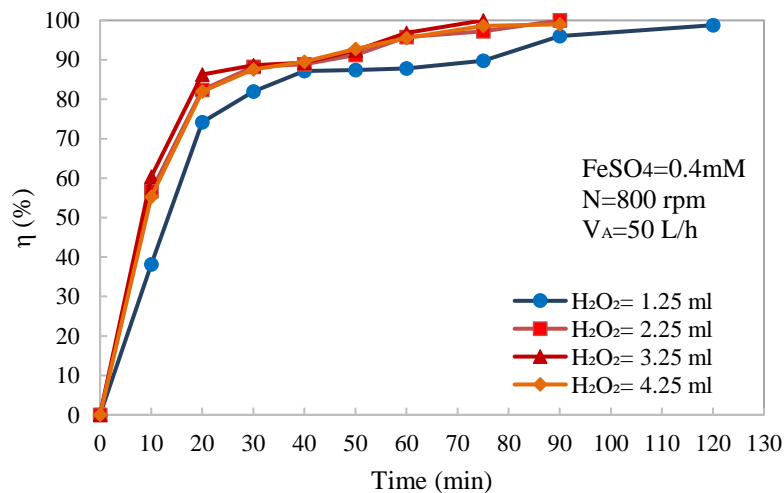
برای بررسی اثر سرعت چرخش بستر پر شده چرخان در میزان حذف PNP از چهار سرعت ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد. طبق شکل ۵ مشخص است که در سرعت چرخش بستر ۸۰۰ دور بر دقیقه در زمان ۶۰ دقیقه PNP ۹۶٪ و با گذشت زمان ۱۲۰ دقیقه PNP تقریباً به طور کامل تخریب شد. افزایش سرعت چرخش بستر پر شده چرخان، و برخورد سریعتر مایع با تیغه‌های بستر، باعث ایجاد قطرات ریز و فیلم نازک مایع، افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و افزایش راندمان حذف می‌گردد. در سرعت‌های چرخش بسیار زیاد، یعنی ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ دور بر دقیقه، همان طور که مشاهده می‌شود میزان تخریب کاهش یافته است. وقتی سرعت چرخش بسیار بالا می‌رود باعث کاهش زمان ماند محلول در راکتور و کاهش میزان واکنش بین آلاینده و محلول فنتون می‌شود و به دنبال آن درصد حذف کاهش می‌یابد. از طرفی، سرعت چرخش پایین‌تر موجب مصرف کمتر انرژی در راکتور بستر پر شده چرخان می‌شود. در این بررسی در سرعت چرخش بستر ۶۰۰ دور بر دقیقه ۹۳٪، در سرعت چرخش بستر ۸۰۰ دور بر دقیقه ۹۹٪، در سرعت چرخش بستر ۱۰۰۰ دور بر دقیقه ۹۷٪ و در سرعت چرخش بستر ۱۲۰۰ دور بر دقیقه ۸۸٪ از PNP در ۱۲۰ دقیقه تخریب شد. در بهترین شرایط با سرعت چرخش بستر ۸۰۰ دور بر دقیقه، سرعت جریان ورودی مایع برابر با ۵۰ لیتر بر ساعت، میزان هیدروژن پراکسید ۱/۲۵ میلی لیتر، غلظت Fe^{2+} برابر ۰/۴ میلی مولار، و در دمای محیط ۲۵ درجه سانتیگراد در زمان ۱۲۰ دقیقه محلول PNP تقریباً به طور کامل (۹۹٪) تخریب شد. بنابراین، در بقیه آزمایش‌ها سرعت چرخش بستر پر شده چرخان ۸۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شده است.



شکل ۵. اثر سرعت چرخش بستر پر شده چرخان PNP، نرخ جریان ورودی ۵۰ لیتر بر ساعت، pH محلول برابر ۵، مقدار H_2O_2 برابر ۱/۲۵ میلی لیتر و غلظت Fe^{2+} برابر ۰/۴ میلی مولار، و دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

۳-۳- اثر مقدار هیدروژن پراکسید بر بازده حذف PNP

در بررسی اثر مقدار H_2O_2 بر میزان تخریب PNP از چهار مقدار ۱/۲۵، ۲/۲۵، ۳/۲۵ و ۴/۲۵ میلی لیتر در حجم یک لیتر محلول استفاده شد. طبق شکل ۶ مشاهده می‌گردد که در مقدار ۱/۲۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید، PNP در زمان ۱۲۰ دقیقه تخریب شد و با افزایش مقدار H_2O_2 به میزان ۲/۲۵ میلی متر، PNP در ۹۰ دقیقه به طور ۱۰۰٪ تخریب شد. همان طور که قابل مشاهده است با افزایش مقدار H_2O_2 به مقدار ۳/۲۵ میلی لیتر زمان تخریب کامل PNP به ۷۵ دقیقه رسید ولی با افزایش مقدار H_2O_2 به میزان ۴/۲۵ میلی لیتر نتیجه عکس مشاهده شد. نتیجه در شکل ۶ قابل مشاهده است. افزایش مقدار هیدروژن پراکسید از مقدار ۱/۲۵ تا ۳/۲۵ میلی لیتر موجب بهبود تخریب آلاینده شده است و زمان تخریب کاهش پیدا کرده ولی افزایش بیشتر آن کمکی به بهبود تخریب نکرده است. با افزایش هیدروژن پراکسید به ۴/۲۵ میلی لیتر، پساب در زمان ۹۰ دقیقه تخریب شد. افزایش مقدار هیدروژن پراکسید باعث تشکیل رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل بیشتری در فرآیند شده است و این رادیکال‌های آزاد به ترکیبات آلی حمله کرده و آنها را تخریب می‌کنند ولی مقدار بیش از اندازه پراکسید هیدروژن می‌تواند منجر به کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در پساب شود و در تخریب ترکیبات آلی نتیجه عکس داشته باشد و منجر به کاهش آلاینده در فرآیند تصفیه پساب نگردد [۲۷ و ۴۸].

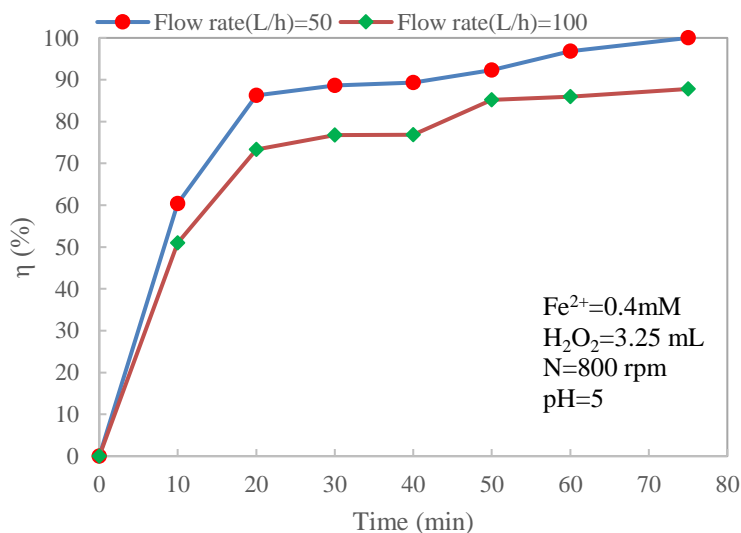


شکل ۶ بررسی اثر افزایش غلظت H_2O_2 بر بازده حذف PNP، غلظت Fe^{2+} برابر ۰/۴ میلی مولار، سرعت چرخش بستر برابر ۸۰۰ دور بر دقیقه، سرعت جریان ورودی ۵۰ لیتر بر ساعت، pH محلول برابر ۵ و دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

بنابراین، در بهترین شرایط یعنی؛ مقدار ۳/۲۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید، سرعت چرخش بستر پر شده چرخان ۸۰۰ دور بر دقیقه، نرخ جریان ورودی مایع برابر با ۵۰ لیتر بر ساعت، pH برابر ۵، غلظت Fe^{2+} برابر با ۰/۴ میلی مولار، و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در زمان ۷۵ دقیقه PNP به طور ۱۰۰٪ تخریب شد.

۳-۴- اثر نرخ جریان ورودی مایع بر تخریب PNP

در این بررسی از دو نرخ جریان ورودی ۵۰ و ۱۰۰ لیتر بر ساعت برای تخریب PNP استفاده شد. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، در دبی ۵۰ لیتر بر ساعت و در زمان ۶۰ دقیقه، آلایندگی به مقدار ۹۷٪ و با گذشت زمان ۷۵ دقیقه به طور ۱۰۰٪ تخریب شد. در دبی ۵۰ لیتر بر ساعت تخریب PNP بهتر صورت گرفته است. میزان تخریب آلایندگی با سرعت جریان مایع رابطه‌ی عکس دارد. افزایش نرخ جریان مایع منجر به زمان ماند کوتاه‌تر می‌شود [۲۸ و ۴۷]. زمان ماند کوتاه‌تر موجب کاهش زمان واکنش و انتقال جرم نامطلوب شده و تخریب به خوبی انجام نمی‌شود. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، افزایش سرعت جریان ورودی مایع به ۱۰۰ لیتر بر ساعت موجب بهبود فرآیند تخریب نشد. در این بررسی در بهترین شرایط یعنی، pH برابر ۵، سرعت چرخش بستر ۸۰۰ دور بر دقیقه، نرخ جریان ورودی برابر با ۵۰ لیتر بر ساعت، غلظت هیدروژن پراکسید برابر با ۳/۲۵ میلی لیتر، غلظت آهن دو ظرفیتی برابر ۰/۴ میلی مولار و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد پساب PNP در ۷۵ دقیقه به طور ۱۰۰٪ تخریب شد.

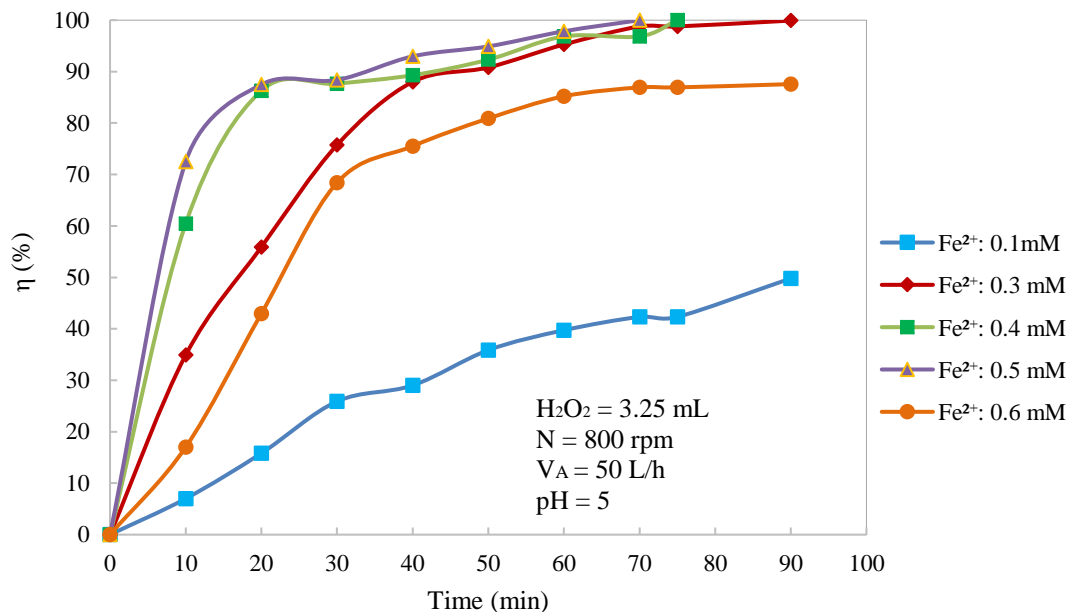


شکل ۷. اثر سرعت جریان ورودی مایع بر بازده حذف PNP، سرعت چرخش بستر ۸۰۰ دور بر دقیقه، مقدار هیدروژن پراکسید ۳/۲۵ میلی لیتر و غلظت Fe^{2+} ۰/۴ میلی مولار، غلظت PNP برابر ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر.

۳-۵- اثر افزایش غلظت Fe^{2+} بر بازده حذف PNP

در این بخش اثر افزایش غلظت سولفات آهن هفت آبه بر میزان حذف PNP بررسی شد و از پنج غلظت ۰/۱، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۶ میلی مولار استفاده شد. همان طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود در غلظت ۰/۱ میلی مولار از Fe^{2+} ، در ۹۰ دقیقه ۵۰٪ از PNP تخریب شده است. ولی با افزایش غلظت به ۰/۳ میلی مولار در زمان ۶۰ دقیقه ۹۵٪ از PNP تخریب شد و با گذشت ۹۰ دقیقه تخریب ۱۰۰٪ انجام شد. در غلظت‌های ۰/۴ و ۰/۵ میلی مولار در زمان ۶۰ دقیقه، PNP به ترتیب به میزان ۹۷٪ و ۹۸٪ تخریب شد. با گذشت زمان بیشتر، در غلظت‌های ۰/۴ و ۰/۵ میلی مولار، به ترتیب در ۷۵ و ۷۰ دقیقه PNP به طور

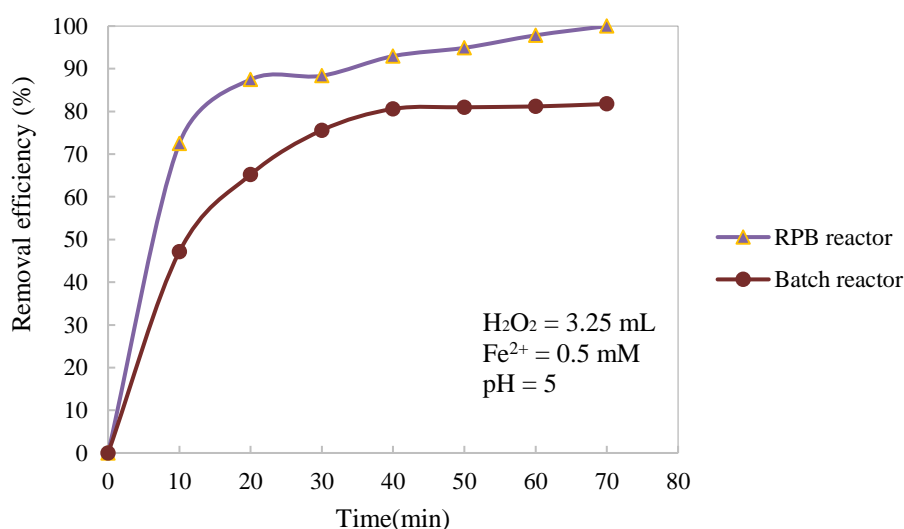
۱۰۰٪ تخریب شد. با افزایش غلظت سولفات آهن هفت آبه به ۰/۶ میلی مولار نتیجه بهتری حاصل نشد و همان طور که مشاهده می‌شود با گذشت ۹۰ دقیقه ۸۸٪ از آلاینده تخریب شده است. افزایش غلظت آهن دو ظرفیتی باعث تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل شده و موجب افزایش تخریب آلاینده می‌شود. ولی افزایش بیش از ۰/۵ میلی مولار باعث افزایش تولید Fe^{3+} و ایجاد محلول لجنی غلیظ شده و رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری مصرف شده و بهره‌وری فرآیند را کاهش می‌دهد [۳۴]. بنابراین، افزایش بیش از حد سولفات آهن هفت آبه منجر به کاهش رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل می‌شود [۱۹]. بهترین غلظت آهن دو ظرفیتی برابر ۰/۵ میلی مولار در نظر گرفته شد. از آنجایی که زمان تخریب آلاینده در فرآیند مهم می‌باشد در تمامی غلظت‌ها به جز ۰/۶ میلی مولار تخریب به طور ۱۰۰٪ انجام شد، ولی در غلظت ۰/۵ میلی مولار تخریب در زمان کمتری انجام شده است. در این آزمایش، در بهترین حالت، در pH برابر ۵، سرعت چرخش بستر پر شده چرخان برابر با ۸۰۰ دور بر دقیقه، غلظت هیدروژن پراکسید ۳/۲۵ میلی لیتر، غلظت سولفات آهن هفت آبه ۰/۵ میلی مولار، نرخ جریان ورودی مایع ۵۰ لیتر بر ساعت و دمای محیط ۲۵ درجه سانتیگراد، تخریب PNP در ۷۰ دقیقه به طور ۱۰۰٪ انجام شد.



شکل ۸. بررسی اثر افزایش غلظت Fe^{2+} بر بازده حذف PNP، غلظت H_2O_2 ۳/۲۵ میلی لیتر، pH محلول برابر ۵، سرعت چرخش بستر ۸۰۰ دور بر دقیقه، سرعت جریان مایع برابر ۵۰ لیتر بر ساعت و دما ۲۵ درجه سانتی گراد

۳-۶- مقایسه عملکرد راکتور RPB و راکتور ناپیوسته در بازده حذف PNP

با توجه به آزمایش‌هایی که در بخش‌های قبل انجام شد، شرایط بهینه راکتور RPB به دست آمد. در شرایط بهینه یعنی pH برابر ۵، مقدار هیدروژن پراکسید برابر ۳/۲۵ میلی لیتر و غلظت سولفات آهن هفت آبه برابر ۰/۵ میلی مولار، آزمایش دیگری در راکتور ناپیوسته انجام شد. نتایج حاصل در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود راکتور RPB در شرایط بهینه در مدت زمان ۷۰ دقیقه منجر به میزان تخریب ۱۰۰٪ شد، در حالی که در همین مدت زمان، راکتور ناپیوسته منجر به تخریب حدود ۸۲٪ شد. بنابراین، راکتور RPB در مدت زمان بسیار کمتری موفق به حذف کامل PNP می‌شود.



شکل ۹. مقایسه عملکرد راکتور RPB و راکتور ناپیوسته در حذف PNP در شرایط عملیاتی بهینه: غلظت Fe^{2+} برابر ۰/۵ میلی مولار، مقدار H_2O_2 برابر با ۳/۲۵ mL، pH محلول برابر ۵ و دما ۲۵ درجه سانتیگراد.

۴- نتیجه گیری

در این کار، از راکتور بستر پر شده چرخان در حضور واکنشگر فنتون برای حذف PNP از آب استفاده شده است. این راکتور مجهز به پکینگ تیغه‌ای با دوازده تیغه از جنس استیل ضد زنگ بود. اثر pH، سرعت چرخش بستر، نرخ جریان ورودی مایع، مقدار هیدروژن پراکسید و غلظت سولفات آهن هفت آبه بر میزان تخریب PNP در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی از سه pH برابر ۴، ۵ و ۵ استفاده شد، مشاهده شد بهترین pH برای تخریب PNP برابر ۵ است. از چهار سرعت چرخش بستر ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد که مشاهده شد افزایش بیش از حد سرعت، یعنی ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ دور بر دقیقه، موجب بهبود تخریب PNP نمی‌شود. همچنین افزایش سرعت به معنای افزایش مصرف انرژی است. بنابراین، بهترین سرعت چرخش بستر ۸۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. نرخ جریان ورودی مایع برابر ۵۰ لیتر بر ساعت

در نظر گرفته شد و مشاهده شد افزایش نرخ جریان ورودی مایع به ۱۰۰ لیتر بر ساعت کمی به تخریب آلاینده نمی‌کند و موجب کاهش زمان ماند آلاینده در راکتور و کاهش بازده حذف PNP می‌شود. از چهار مقدار ۱/۲۵، ۲/۲۵، ۳/۲۵ و ۴/۲۵ میلی لیتر هیدروژن پر اکسید استفاده شد و مشاهده گردید افزایش مقدار هیدروژن پر اکسید از ۱/۲۵ تا ۳/۲۵ میلی لیتر موجب بهبود تخریب آلاینده می‌شود و زمان حذف PNP کاهش می‌یابد، ولی افزایش این مقدار به ۴/۲۵ میلی لیتر کمی به بهبود فرایند حذف PNP نمی‌کند. همچنین، اثر افزایش غلظت سولفات آهن هفت آبه مورد بررسی قرار گرفت که مشاهده شد افزایش غلظت سولفات آهن هفت آبه از ۰/۱ تا ۰/۵ میلی مولار موجب کاهش زمان تخریب آلاینده می‌شود، ولی افزایش غلظت به ۰/۶ میلی مولار نتیجه عکس دارد. در بهترین شرایط یعنی pH برابر ۵، سرعت چرخش بستر برابر ۸۰۰ دور بر دقیقه، سرعت جریان ورودی مایع ۵۰ لیتر بر ساعت، مقدار هیدروژن پر اکسید برابر ۳/۲۵ میلی لیتر و غلظت سولفات آهن هفت آبه برابر ۰/۵ میلی مولار، محلول PNP در ۷۰ دقیقه به طور ۱۰۰٪ تخریب شد. همچنین مقایسه بین راکتور RPB با راکتور ناپیوسته در شرایط بهینه و در مدت زمان ۷۰ دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد که راکتور RPB در این مدت زمان به طور ۱۰۰٪ منجر به تخریب PNP می‌شود، ولی راکتور ناپیوسته تنها منجر به تخریب ۸۲٪ از PNP می‌شود. بنابراین، راکتور RPB عملکرد بهتری نسبت به راکتور ناپیوسته دارد و در مدت زمان کمتری موفق به حذف کامل PNP می‌شود

۵-مراجع

- [1] Sittig, M. (1977). *How to remove pollutants and toxic materials from air and water*. Noyes Data Corp.
- [2] Nemerow, N. L. (1978). *Industrial water pollution: origins, characteristics and treatment*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, pp. 738.
- [3] Kumaran, P., & Paruchuri, Y. (1997). Kinetics of phenol biotransformation. *Water Research*, 31(1), 11-22.
- [4] Bowers Jr, G. N., McComb, R. B., Christensen, R., & Schaffer, R. (1980). High-purity 4-nitrophenol: purification, characterization, and specifications for use as a spectrophotometric reference material. *Clinical Chemistry*, 26(6), 724-729.
- [5] Tang, L., Tang, J., Zeng, G., Yang, G., Xie, X., Zhou, Y., Pang, Y., Fang, Y., Wang, J., & Xiong, W. (2015). Rapid reductive degradation of aqueous p-nitrophenol using nanoscale zero-valent iron particles immobilized on mesoporous silica with enhanced antioxidation effect. *Applied Surface Science*, 333(1), 220-228.
- [6] Ji, Q., Li, J., Xiong, Z., & Lai, B. (2017). Enhanced reactivity of microscale Fe/Cu bimetallic particles (mFe/Cu) with persulfate (PS) for p-nitrophenol (PNP) removal in aqueous solution. *Chemosphere*, 172, 10-20.

- [7] Lin, X. Q., Kong, W. M., & Lin, X. (2020). Degradation of high-concentration p-nitrophenol by Fenton oxidation. *Water Science & Technology*, 81(10), 2260-2269.
- [8] Ramshaw, C., & Mallinson, R. H. (1981). Mass transfer process, US Patents.
- [9] Shi, X., Xiang, Y., Wen, L.-X., & Chen, J.-F. (2013). CFD analysis of liquid phase flow in a rotating packed bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 228, 1040-1049.
- [10] Yuan, Z., Song, W., Liu, Y., Kang, X., Peng, B., & Wang, T. (2014). Regeneration of SO₂-loaded Sodium Phosphate solution in rotating packed bed. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 47(10), 777-781.
- [11] Jiao, W., Liu, Y., & Qi, G. (2010). A new impinging stream-rotating packed bed reactor for improvement of micromixing iodide and iodate. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 168-173.
- [12] Dobie, C. G., & Boodhoo, K. V. (2013). An evaluation of the effectiveness of continuous thin film processing in a spinning disc reactor for bulk free-radical photo-copolymerisation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 71, 97-106.
- [13] Chang, C.-F., & Lee, S.-C. (2012). Adsorption behavior of pesticide methomyl on activated carbon in a high gravity rotating packed bed reactor. *Water Research*, 46(9), 286-2880.
- [14] Jiao, W., Luo, S., He, Z., & Liu, Y. (2017). Applications of high gravity technologies for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 313, 912-927.
- [15] Peel, J., Howarth, C., & Ramshaw, C. (1998). Process Intensification: Hige Seawater Deaeration. *Chemical Engineering Research and Design*, 76(5), 585-593.
- [16] Haghighi Asl, A., Ahmadpour, A., Fallah, N. (2016). Photocatalytic treatment of spent caustic wastewater in petrochemical industries. *Advances in Environmental Technology*, 2(3), 153-168.
- [17] Mozafari, E., Saki, A., Faghihi, A., & Fathinia, S. (2017). *Journal of Environmental Science and Technology*, 19(5), 157-167 (In persian).
- [18] Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 33-50.
- [19] Zeng, Z., Zou, H., Li, X., Sun, B., Chen, J., & Shao, L. (2012). *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 60, 1-8.
- [20] Bigda, R. J. (1995). Consider Fentons chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*, 91(12), 62-66.
- [21] Kazemi, M., & Abolhasani, M. (2020). Experimental investigation of ultrasound/ Fenton's reagent oxidation process on the degradation rate constant of p- nitrophenol. *Journal of Applied Chemistry*, 14(53), 31-42.
- [22] Mehrdad, A., Farkhondeh, S., & Hasaspoor, F. (2018). Kinetic study of sonocatalytic degradation of Methylene blue by sonofenton process. *Journal of Applied Chemistry*, 12(45), 83-89.

- [23] Rahman Setayesh, S., Nazari, P., & Askari, N. (2019). Kinetics investigation of environmental pollutants degradation using Fenton process in the presence of iron oxide nanoparticles. *Journal of Applied Chemistry*, 14(52), 183-198. (In Persian)
- [24] Zeng, Z., Zou, H., Li, X., Arowo, M., Sun, B., Chen, J., Chu, G., & Shao, L. (2013). Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. *Chemical Engineering Journal*, 229, 404-411.
- [25] Lin, M.-L., Zhao, Z.-W., Cui, F.-Y., Wang, Y., & Xia, S. (2012). Effects of initial chlorobenzene concentration, air flowrate and temperature on mass transfer of chlorobenzene by air stripping. *Desalination and Water Treatment*, 40(1-3), 215-223.
- [26] Sulimov, A. A., Ermolaev, B. S., Turuntaev, S. B., Borisov, A. A., & Sukoyan, M. K. (2014). Detonation of explosive Proppant: RDX-containing water-saturated sand. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 8, 338-344.
- [27] Qin, Y., Luo, S., Geng, S., Jiao, W., & Liu, Y. (2018). Degradation and mineralization of aniline by O₃/Fenton process enhanced using high-gravity technology. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 1444-1450.
- [28] Zeng, Z.-Q., Wang, J.-F., Li, Z.-H., Sun, B. C., Shao, L., Li, W.-J., Chen, J.-F., & Zou, H.-K. (2013). The Advanced Oxidation Process of Phenol Solution by O₃/H₂O₂ in a Rotating Packed Bed. *Ozone: science & engineering*. 35(2), 101-108.
- [29] Weizhou, J., Youzhi, L., Wenli, L., Jing, L., Fan, S., & Chaoran, W. (2013). Degradation of nitrobenzene-containing wastewater with O₃ and H₂O₂ by high gravity technology. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 15(1), 85-94.
- [30] Chang, C.-C., Chiu, C. -Y., Chang, C. -Y., Chang, C. -F., Chen, Y. -H., Ji, D. -R., Tseng, J. -Y., & Yu, Y. -H. (2009). Pt-catalyzed ozonation of aqueous phenol solution using high-gravity rotating packed bed. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 649-655.
- [31] Chang, C.-C., Chiu, C. -Y., Chang, C. -Y., Chang, C. -F., Chen, Y. -H., Ji, D. -R., Yu, Y. -H., & Chiang, P. -C. (2009). Combined photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in a high-gravity rotating packed bed. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 287-293.
- [32] Wu, Y., Chang, C. -C., Guan, C. -Y., Chang, C. -C., Li, J. -W., Chang, C. -Y., Yu, C. -P. (2019). Enhanced removal of ammonium from the aqueous solution using a high-gravity rotating packed bed loaded with clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 221, 378-384.
- [33] Yin, S., Chen, K., Srinivasakannan, C., Guo, S., Li, S., Peng, J., & Zhang, L. (2018). Enhancing recovery of ammonia from rare earth wastewater by air stripping combination of microwave heating and high gravity technology. *Chemical Engineering Journal*, 337, 515-521.
- [34] Zeng, Z., Zou, H., Li, X., Sun, B., Chen, J., & Shao, L. (2012). Ozonation of Phenol with O₃/Fe(II) in Acidic Environment in a Rotating Packed Bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(31), 10509-10516.

- [35] Li, Z.-X., Liu, Y.-Z., Jiao, W.-Z., Wang, Q.-C., & Hou, X.-T. (2012). Experimental Study on Fenton Reagent Treating DNT Wastewater Intensified by Rotating Packed Bed. *Initiators & Pyrotechnics*, (1), 48-52.
- [36] Wei, Q., Qiao, S., Sun, B., Zou, H., Chen, J., & Shao, L. (2015). Study on the treatment of simulated coking wastewater by O₃ and O₃/Fenton processes in a rotating packed bed. *RSC advances*, 5, 93386-93393.
- [37] Jiao, W., Qin, Y., Luo, S., He, Z., Feng, Z., & Liu, Y. (2017). Simultaneous formation of nanoscale zero-valent iron and degradation of nitrobenzene in wastewater in an impinging stream-rotating packed bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 321, 564-571.
- [38] Li, W., Yan, J., Yan, Z., Song, Y., Jiao, W., Qi, G., Liu, Y. (2018). Adsorption of phenol by activated carbon in rotating packed bed: Experiment and modeling. *Applied Thermal Engineering*, 142, 760-766.
- [39] Li, P., Wei, X., Shao, S., Gao, W., Jing, J., Jiao, W., & Liu, Y. (2020). Degradation of nitrobenzene in wastewater by O₃/FeOOH in a rotating packed bed. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 153, 107981.
- [40] Qiao, J., Luo, S., Yang, P., Jiao, W., & Liu, Y. (2019). Degradation of Nitrobenzene-containing wastewater by ozone/persulfate oxidation process in a rotating packed bed. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 99, 1-8.
- [41] Wang, L., Yun, J., Zhang, H., Si, J., Fang, X., & Shao, L. (2021). Degradation of Bisphenol A by ozonation in rotating packed bed: Effects of operational parameters and co-existing chemicals. *Chemosphere*, 274, 129769.
- [42] Soares, O. S., Rodrigues, C. S., Madeira, L. M., & Pereira, M. F. R. (2019). Heterogeneous Fenton-like degradation of p-nitrophenol over Tailored Carbon-Based Materials. *Catalysts*, 9(3), 258.
- [43] De Graaff, M., Bijmans, M. F., Abbas, B., Euverink, G.-J., Muyzer, G., & Janssen, A. J. (2011). Biological treatment of refinery spent caustics under halo-alkaline conditions. *Bioresource Technology*, 102(15), 7257-7264.
- [44] Rodrigues, C. S. D., Borges, R. A. C., Lima, V. N., & Madeira, L. M. (2018). p-Nitrophenol degradation by Fenton's oxidation in a bubble column reactor. *Journal of Environmental Management*. 206, 774-785.
- [45] Ince, N. H., & Tezcanli-Güyer, G. (2004). Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes. *Ultrasonics*, 42(1-9), 591-596.
- [46] Tauber, A., Schuchmann, H.-P., & Von Sonntag, C. (2000). Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7(1), 45-52.
- [47] WeiZhou, J., YouZhi, L., Fan, S., WenLi, L., Jing, L., Chaoran, W. (2012). Degradation of Wastewater Containing Nitrobenzene by High Gravity-Ultrasonic/Ozonation/Electrolysis Technology. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 14(3), 96-101.

[48] Jiao, W., Yu, L., Feng, Z., Guo, L., Wang, Y., & Liu, Y. (2016). Optimization of nitrobenzene wastewater treatment with O_3/H_2O_2 in a rotating packed bed using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 57(42), 19996- 20004.

