

Optimization of the Peroxone Process for Paper Industry Wastewater Treatment Using the Box-Behnken Design Method

M. Abdolkarimi-Mahabadi^{1*}, A. Bayat²

1. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering,
Tafresh University, Tafresh 39518-79611, Iran
(Corresponding Author) Abdolkarimi@Tafreshu.ac.ir
2. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering,
Tafresh University, Tafresh 39518-79611, Iran

(Received Sep. 17, 2023 Accepted Jan. 3, 2024)

To cite this article:

Abdolkarimi-Mahabadi, M., Bayat, A., 2024. "Optimization of the peroxone process for paper industry wastewater treatment using the box-behnken design method" *Journal of Water and Wastewater*, (In press).
<https://doi.org/10.22093/wwj.2023.416748.3371>.

Abstract

It is more important to improve and complete the wastewater process in order to reuse and return it to the production line. In this study, the hydrogen peroxide/ozone process (Peroxone) was investigated as a supplementary step in paper mill wastewater treatment to reduce the amount of chemical oxygen demand and remove *E. coli*. In this regard, using the Box-Behnken Design method based on the response surface method to optimize and investigate the effect of three variables governing the ozonation process, including the amount of hydrogen peroxide consumed (ml), the amount of ozone input (mg/min) and ozonation time (min) were used. The results showed that the amount of ozone and hydrogen peroxide had the greatest effect for reducing COD (up to about 75%). Also, all three variables have played a significant role in increasing the efficiency of the Peroxone process and even completely eliminating *E. coli*. In determining the optimal conditions, the amount of ozone (146 mg/min), the amount of hydrogen peroxide (2ml) and the duration of ozonation (23 min), the lowest amount of residual COD (73 mg/L) and the highest efficiency (75% removal of *E. coli*) are predicted. The results showed that due to the interaction of ozone and hydrogen peroxide, the peroxone process performed weaker than the ozonation process alone.

Keywords: Peroxone, Wastewater Treatment, Experimental Design, Paper Industry.



Extended Abstract

1. Introduction

Ozone directly interacts with micropollutants or indirectly through the formation of highly oxidizing hydroxyl radicals, it has the ability to remove micropollutants and destroy wastewater microorganisms. Ozone gas and its combination with hydrogen peroxide¹, peroxone, have the potential to remove persistent organic compounds in wastewater. H₂O₂ increases the rate of ozone decomposition in water by producing more highly reactive hydroxyls, and this process may be more effective than ozonation itself. As an advanced oxidation, peroxone process is sensitive to several factors such as pH, ozone level, H₂O₂ level, temperature, type of micropollutant and especially the occurrence of side reactions that can consume hydroxyl. According to the investigations, there was no report on the final treatment of papermaking effluent to reduce and remove COD and *E. coli* using the Peroxone process with the BBD test design method. In this article, the optimal conditions of the Peroxone process tests to evaluate the effect of variables (amount of H₂O₂, amount of ozone and duration of ozonation) on the amount of reduction of COD and *E. coli* in the papermaking effluent were investigated using the BBD test design method based on RSM.

2. Materials and Method

Ozone is produced by a generator (with high voltage ionization of pure oxygen) and enters the ozone reactor on the spot. All experiments have been performed in a semi-continuous reactor with a volume of 700 ml. The ozone generator produces up to 20 grams of ozone per hour. In each experiment, different volumes of H₂O₂ are added with the effluent in the reactor, and after mixing for a few seconds, the ozonation process is performed with different amounts of ozone and for different periods of time. When the ozonation reactor is filled with wastewater to the volume of 500 ml, ozone gas enters the reactor in the form of small bubbles through diffusers. The schematic of the equipment used for the experiments is shown in Fig. 1. To check the effect of ozonation process, determination of remaining COD and *E. coli* reduction rate were used as peroxone efficiency. All experiments were performed at room temperature.

¹ Hydrogen Peroxide (H₂O₂)

3. Result and Discussion

The conditions of experiments designed using the BBD method and its results are shown in Table 3.

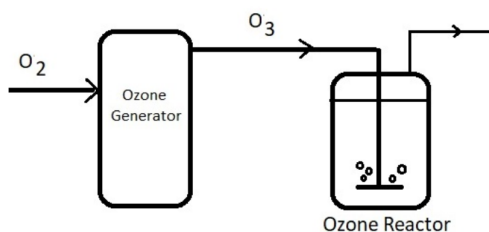


Fig. 1. Schematic of waste water ozonation

Table 3. Conditions of experiments designed using BBD method and related results

Run	T (min)	O ₃ (mg/min)	H ₂ O ₂ (ml)	Response 1 residual COD (mg/L)	Response 2 <i>E. coli</i> removal efficiency (%)
1	5	100	2	150	50
2	5	150	6	250	70
3	15	100	6	250	80
4	15	100	6	230	80
5	5	50	6	250	50
6	25	50	6	280	70
7	15	150	10	300	100
8	25	100	10	350	100
9	15	50	2	150	40
10	5	100	10	350	100
11	15	100	6	190	80
12	15	150	2	100	70
13	25	150	6	200	80
14	15	50	10	350	100
15	15	100	6	270	80
16	15	100	6	250	80
17	25	100	2	100	70

In Fig. 2, the graphs of the 3D response levels obtained from the results of the response of the residual COD amount and peroxone efficiency (*E. coli* removal) in the effluent after ozonation are shown. According to Fig. 2, increasing the amounts of ozonation has had an effect on the reduction of COD, but with the increase in the concentration of H₂O₂, the effectiveness of ozone has decreased. In other words, increasing the ratio of ozone to H₂O₂ increases COD removal.

According to the results of this research, it was expected that with the presence of H₂O₂ (low pH), ozone in molecular form and direct attack, it can break down chemical compounds and



ultimately reduce the amount of COD in wastewater. But here, by increasing the amount of H_2O_2 (decreasing the ratio of ozone to H_2O_2), the amount of ozone decomposition has also increased and finally it has shown the opposite effect and the oxidizing power of ozone has decreased.

According to Fig. 2, with the increase of time in high amounts of ozone or low concentrations of H_2O_2 (high ratios of ozone to H_2O_2), relatively, a tendency to remove more COD can be seen. It can be said that the presence of H_2O_2 and the speed of diffusion reactions in the peroxone process have hindered the effectiveness of the same time as the ozonation process alone.

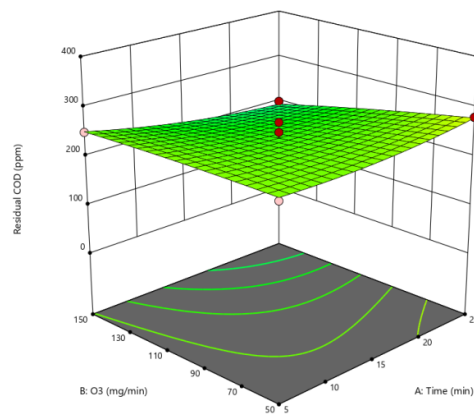
In most of the similar works, the ozonation process has been shown to be more effective at high pH to remove contaminants and microorganisms. Therefore, in this study, it can be said that ozone in the presence of H_2O_2 (acidic conditions) was effective in removing microorganisms and was able to act more effectively in molecular form with direct and selective oxidation.

4. Conclusion

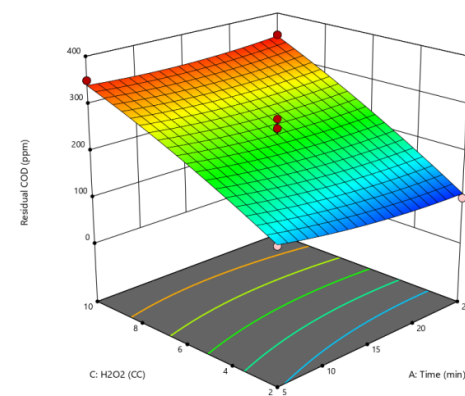
In this research, the Peroxone process was investigated as a supplementary step in the treatment of paper factory effluent. To find the main and reciprocal effects of independent variables (amount of H_2O_2 , amount of ozone input and duration of ozonation) on the amount of responses (removal of COD and *E. coli*), the experimental design by BBD method based on RSM was used. The results showed that the amount of ozone and H_2O_2 had the greatest effect for reducing COD (up to about 75%). Increasing the amount of all three variables has played a significant role in increasing the efficiency of the Peroxone process and even the complete removal of *E. coli*.

In determining the optimal conditions by the design method (BBD), to minimize the remaining COD and maximize the efficiency of the ozonation process, the amount of ozone (146 mg/min), the amount of H_2O_2 (2ml) and the duration (23 min) predicted the lowest amount of residual COD (73 mg/L) and at the same time the highest efficiency (75% removal of *E. coli*). Therefore, compared to similar works as well as our previous research, it can be concluded that the presence or increase in the amount of H_2O_2 in the Peroxone process did not have much effect on COD removal, but it showed a significant effect for 100% *E. coli* removal (Abdolkarimi-Mahabadi and Bayat, 2023).

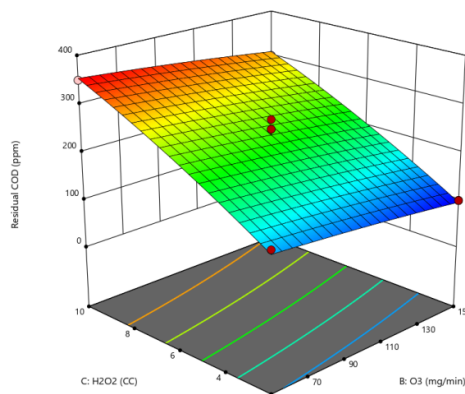
a)



b)



c)



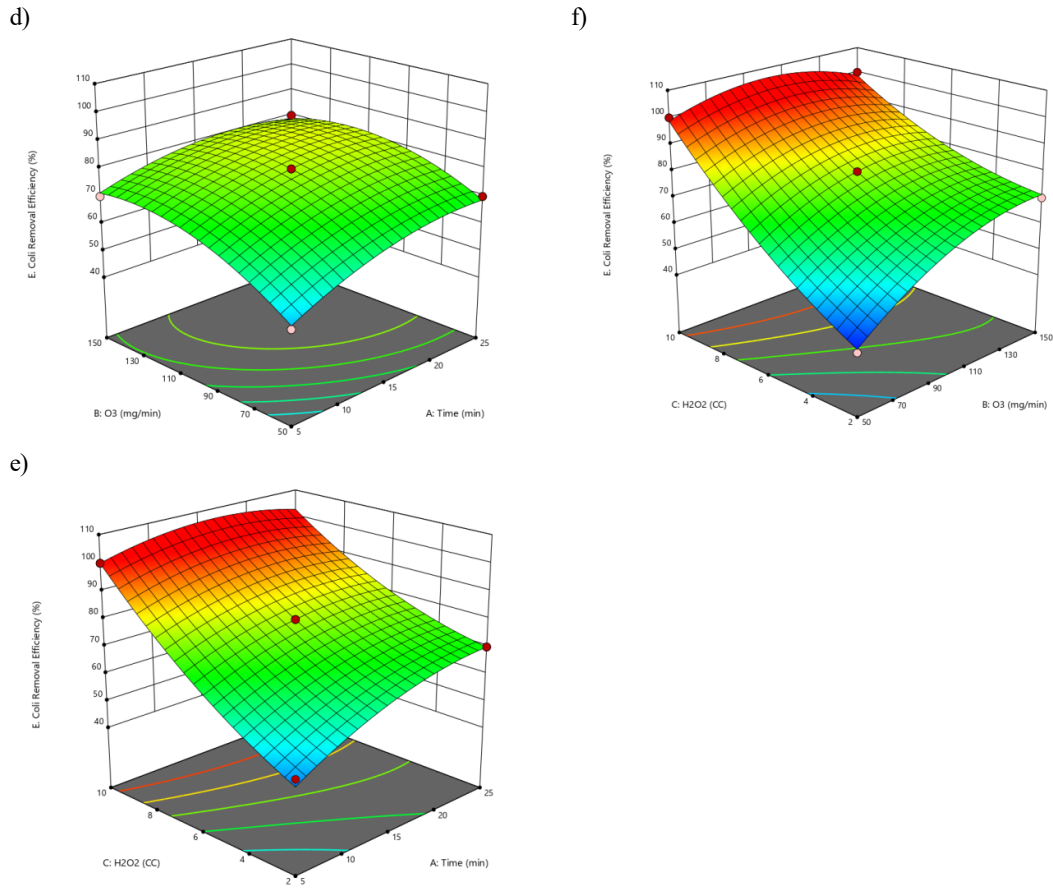


Fig. 2. 3D response surface diagram for COD and E. coli reduction as a function of a) ozonation duration and ozone amount (amount of H₂O₂ at central value), b) amount of H₂O₂ and ozonation duration (amount of ozone in the central value), c) amount of ozone and amount of H₂O₂ (ozonation duration in the central value), d) ozonation duration and ozone amount (amount of H₂O₂ at central value), e) amount of H₂O₂ and ozonation duration (amount of ozone in the central value), f) amount of ozone and amount of H₂O₂ (ozonation duration in the central value)



بهینه‌سازی فرایند پروکسون برای تصفیه پساب کاغذسازی با استفاده از روش Box-Behnken Design

میثم عبدالکریمی مه‌آبادی^{۱*}، احمد بیات^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تفرش، تفرش، ایران

(نویسنده مسئول) Abdolkarimi@Tafreshu.ac.ir

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تفرش، تفرش، ایران

(دریافت ۱۴۰۲/۷/۲۶ پذیرش ۱۴۰۲/۱۰/۱۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:
عبدالکریمی مه‌آبادی، م.، بیات، ا.، ۱۴۰۲، "بهینه‌سازی فرایند پروکسون برای تصفیه پساب کاغذسازی با استفاده از روش Box-Behnken Design"
مجله آب و فاضلاب، (در انتظار چاپ). <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.416748.3371>

چکیده

بهبود و تکمیل فرایند تصفیه پساب به منظور استفاده مجدد و بازگردانی به خط تولید، اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش، فرایند پراکسید هیدروژن/ازن (پروکسون) به عنوان مرحله تکمیلی تصفیه پساب کارخانه کاغذسازی برای کاهش میزان اکسیژن موردنیاز شیمیایی و حذف اشریشیا کلی بررسی شد. در این راستا، از روش طراحی Box-Behnken Design بر پایه روش سطوح پاسخ برای بهینه‌سازی و بررسی اثر سه متغیر حاکم بر فرایند ازن‌زنی شامل حجم مصرفی H_2O_2 ، مقدار ازن ورودی (mg/min) O_3 و مدت‌زمان ازن‌زنی (t, min)، استفاده شد. نتایج نشان داد مقدار O_3 و H_2O_2 بیشترین تأثیر را برای کاهش COD (حداکثر تا حدود ۷۵ درصد) داشته‌اند. همچنین هر سه متغیر بر افزایش کارایی فرایند پروکسون و حتی حذف کامل *E. coli* نقش به‌سزایی داشته‌اند. در تعیین شرایط بهینه، مقدار O_3 معادل $146 mg/min$ ، مقدار H_2O_2 معادل $2 ml$ و مدت‌زمان ازن‌زنی $23 min$ کمترین مقدار COD باقیمانده $73 mg/L$ و هم‌زمان بیشترین کارایی (حذف ۷۵ درصدی *E. coli*) پیش‌بینی شد. نتایج نشان داد با توجه به برهم‌کنش O_3 و H_2O_2 ، فرایند پروکسون ضعیف‌تر از فرایند ازن‌زنی تنها عمل کرده است.

واژه‌های کلیدی: پروکسون، تصفیه پساب، طراحی آزمایش، کاغذسازی

۱- مقدمه

روش‌های مختلفی برای تصفیه آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی ارائه شده است (Dawi et al., 2023, Kakaei et al., 2023, Karimi et al., 2022, Shokri et al., 2022, Shokri and Abdolkarimi, 2021). اثربخشی فرایند ازن‌زنی در از بین بردن رنگ، بو و سایر مواد مضر موجود در پساب صنایع مختلف به خوبی شناخته شده است. ازن (O_3) ترکیبات پیچیده را به مولکول‌های کوچکتر و قابل کنترل‌تر تجزیه می‌کند (Gupta et al., 2019, Kumar et al., 2022). همچنین می‌توان آن را به عنوان یک راه‌حل مقرون‌به‌صرفه

افزایش جمعیت جهان و ارتقای استانداردهای زندگی و نیاز به مصرف بیشتر آب شیرین، باعث افزایش استفاده مجدد از آب مصرفی (بازچرخانی آب) در سال‌های اخیر شده است. احیای آب از طریق بازیافت و استفاده مجدد، در حال حاضر به عنوان راهکار اساسی برای مدیریت آب و فاضلاب شناخته شده است (Karahana et al., 2023).



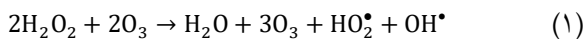
Demir and Atguden, 2016, Deshpande et al., 2020, Irshad et al., 2022, Wei et al., 2017)

با این حال، علی‌رغم ظرفیت اکسیداسیون بالای O_3 ، از فرایندهای ازن‌زنی هیبریدی نیز استفاده می‌شود. به‌منظور بهبود عملکرد فرایندهای ازن‌زنی، پژوهش‌هایی بر روی ترکیب O_3 با اشعه ماورای بنفش، $Fe(II)$ ، اکسید فلزات، کربن فعال، فنتون، H_2O_2 و کاتالیزورهای جامد انجام شده است (Ekblad et al., 2019, He et al., 2016, Li et al., 2023, Rekhate and Srivastava, 2020, Zou et al., 2023, Sevimli, 2005)

برای اکسیداسیون مؤثر ترکیبات آلی، رادیکال‌های هیدروکسیل باید به‌طور مداوم در محل از طریق واکنش‌های فتوشیمیایی به‌دلیل ناپایداری شیمیایی آن تولید شوند. تولید OH^\bullet معمولاً با ترکیب برخی از عوامل اکسیدکننده مانند H_2O_2 ، تابش UV و نمک‌های آهنی (Fe^{+2} و Fe^{+3}) و همچنین توسط منابع تابشی مانند اولتراسوند، مرئی، خورشیدی و انرژی حرارتی تسریع می‌شود (Covinich et al., 2014).

گاز O_3 و ترکیب آن با H_2O_2 و پروکسون، پتانسیل حذف ترکیبات آلی پایدار در پساب‌ها را دارد (Ribeiro et al., 2023). همچنین مکانیسم اکسیداسیون پروکسون، به‌خوبی تحلیل شده است. کارایی حذف رنگ توسط O_3 از طریق H_2O_2 تسریع می‌شود. در غلظت بالای H_2O_2 ، که به‌عنوان یک جاذب عمل می‌کند، کاهش قابل توجهی در دوز O_3 حاصل می‌شود (Liu et al., 2015, Hübner et al., 2015, Oturan and Aaron, 2014)

H_2O_2 می‌تواند به‌طور قابل توجهی تبدیل O_3 به OH^\bullet را تسریع کند (معادله ۱)، بنابراین سینتیک کاهش آلاینده‌های مقاوم در برابر O_3 را افزایش دهد (Fischbacher et al., 2013). بازده تولید رادیکال هیدروکسیل در حدود ۵۰ درصد است (نیم مول OH^\bullet تولیدی به‌ازای یک مول O_3 مصرفی) که به‌طور کلی بیش از تجزیه O_3 با اجزای غنی از الکترون ماده آلی محلول در آب (مانند فنول) است (Wang et al., 2018).



H_2O_2 با تولید تعداد بیشتری از هیدروکسیل‌های بسیار واکنش‌پذیر (OH^\bullet) سرعت تجزیه O_3 را در آب افزایش می‌دهد و

برای تصفیه فاضلاب صنعت کاغذسازی معرفی کرد (Han et al., 2021, Tripathy et al., 2022, He et al., 2016)

از آنجایی که هر صنعت در روش‌های تولید، فناوری و استفاده از مواد شیمیایی منحصربه‌فرد است و صنعت کاغذسازی نیز از این موضوع مستثنی نیست، بنابراین لازم است طبق مشخصات هر پساب و نیز انجام یک سری آزمایش‌های اولیه، پارامترهای اصلی فرایند ازن‌زنی تعیین شوند (He et al., 2016, Hubbe et al., 2016, Ekblad et al., 2019, De Azevedo et al., 2019, Kesalkar et al., 2012)

مشخصات پساب کاغذسازی را می‌توان با اندازه‌گیری در پارامترهای مختلف مانند pH، هدایت الکتریکی، رنگ، TSS^۱، بار میکروبی، BOD^۲ و COD^۳ به‌دست آورد. با توجه به وجود ترکیبات پیچیده در پساب صنایع کاغذسازی، یکی از جدی‌ترین چالش‌ها، یافتن و انجام روش‌های کارا برای تصفیه مؤثر این نوع پساب است (Covinich et al., 2014, Gomes et al., 2013, Gupta et al., 2015, Sevimli, 2005)

فناوری‌های اکسیداسیون شیمیایی بر اساس حضور O_3 یا پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و اکسیداسیون فنتون، در تصفیه پساب‌های آلوده شامل طیف وسیعی از مواد آلی استفاده شده است. فرایندهای O_3 و پروکسون برای تصفیه پساب‌های صنعت خمیر و کاغذسازی کارایی زیادی برای حذف رنگ و کارایی کمی برای حذف COD داشته‌اند، هرچند فرایند پروکسون بازده بیشتری نسبت به O_3 نشان داده است. کو و همکاران نشان دادند که برای تصفیه پساب واحد خمیر کاغذسازی (حذف COD)، فرایند پروکسون، اثر بیشتری نسبت به استفاده از O_3 به‌تنهایی نداشته است (Ko et al., 2009). نتایج پژوهش سویملی بر روی حذف رنگ و COD نشان داد که وجود H_2O_2 زمان واکنش از ناسیون را کاهش داده و باعث حذف ۶۴ درصدی COD می‌شود (Sevimli, 2005). O_3 از طریق واکنش مستقیم یا به‌طور غیرمستقیم از طریق تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار اکسیدکننده مانند (OH_2^\bullet) و (OH^\bullet) توانایی حذف ریزآلاینده‌ها و از بین بردن میکروارگانیزم‌های پساب‌ها را دارد (Altmann et al., 2014).

¹ Total Suspended Solid (TSS)

² Biochemical Oxygen Demand (BOD)

³ Chemical Oxygen Demand (COD)



کاغذسازی با به‌کارگیری روش طراحی آزمایش BBD^۳ بر پایه RSM^۴ بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش، از دستگاه سنجش COD ساخت شرکت HACH آمریکا، کیت سنجش *E. coli* ساخت شرکت Lonibond آلمان، دستگاه ازن‌ساز (۲۰ gr/hr) ساخت شرکت ازن‌سازان پاسارگاد و همچنین H₂O₂ با غلظت ۳۵ درصد ساخت ایران استفاده شد.

تمامی آزمایش‌ها در یک راکتور نیمه پیوسته (پیوسته نسبت به O₃ و ناپیوسته نسبت به پساب) با حجم پساب ۵۰۰ ml انجام شد. دستگاه مولد با استفاده از اسیژن با خلوص بالا و دبی ۵ L/min، O₃ را با نرخ حدود ۳۰۰ mg/min تولید کرد و درجا وارد راکتور ازن‌زنی شد. در هر آزمایش، حجم‌های مختلفی از H₂O₂ به پساب درون راکتور اضافه شد و پس از اختلاط چند ثانیه‌ای، فرایند ازن‌زنی با مقدار مختلف O₃ و در مدت‌زمان‌های متفاوت انجام شد. گاز O₃ از طریق پخش‌کننده سرامیکی به‌صورت حباب‌های ریز وارد راکتور شد. همه آزمایش‌ها و نمونه‌برداری‌ها در دمای محیط انجام شد. شماتیک تجهیزات به‌کار رفته برای انجام آزمایش‌های ازن‌زنی در شکل ۱ آمده است. پس از اتمام هر آزمایش، از محتوای راکتور نمونه‌برداری شده و مقدار COD طبق استاندارد (Wei et al., 2016, He et al., 2023) و میزان *E. coli* با کیت مخصوص، سنجش شد.

مشابه با پژوهش‌های قبلی (He et al., 2016, Covinich et al., 2014)، نمونه پساب آزمایش‌ها در این پژوهش، از پساب (تصفیه شده) کارخانه کاغذسازی تهیه شد (با مشخصات مندرج در جدول ۱) تا فرایند پروکسون به‌عنوان مرحله تکمیلی بر روی آن آزمایش شود.

۲-۱- آنالیز آماری

برای طراحی آزمایش‌ها و تحلیل آماری از نرم‌افزار Design Expert نسخه ۱۲ و روش سطح پاسخ BBD استفاده شد. این روش طراحی آزمایش، از تکنیک‌های آماری مفید برای شناسایی و بهینه‌سازی فرایندها (با انجام تعداد کمتری آزمایش)

ممکن است ترکیب این فرایند از ازن‌زنی تنها، مؤثرتر باشد. فرایند پروکسون به‌عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته به عوامل متعددی مانند pH، میزان O₃، میزان H₂O₂، دما، نوع میکروآلاینده و به‌خصوص وقوع واکنش‌های جانبی که می‌توانند OH[•] را مصرف کنند، حساس است (Ribeiro et al., 2023).

در پژوهش‌های اکسیداسیون پیشرفته که برای تصفیه پساب‌های کاغذسازی استفاده شده، به حذف *E. coli* اشاره‌ای نشده است (Balabanić et al., 2012, Catalkaya and Kargi, 2007, Munteer et al., 2007). تصفیه پساب خمیر کاغذسازی حاوی مواد شیمیایی سمی به کمک فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته شامل فرایندهای H₂O₂، فنتون (H₂O₂/Fe⁺²)، UV، UV/H₂O₂، فوتوفنتون (UV/H₂O₂/Fe⁺²)، O₃، پروکسون برای حذف رنگ، کربن آلی کل^۱ و هالوژن‌های آلی قابل جذب^۲ بررسی شده و نتایج نشان داد که فرایند پروکسون حداکثر درصد حذف رنگ، TOC و AOX به‌ترتیب در حدود ۸۱، ۳۱ و ۹۵ درصد داشته است (Catalkaya and Kargi, 2007).

به‌طور مشابه، برای تصفیه پساب کاغذسازی با O₃ دیده شده که افزودن H₂O₂، کاهش رنگ و AOX را بهبود می‌بخشد، اما به میزان قابل توجهی باعث کاهش COD و TOC نشده است. همچنین زیست‌تخریب‌پذیری O₃ بیشتر از پروکسون بوده است (Salokannel et al., 2007). در اکسیداسیون پیشرفته پساب کارخانه خمیر کاغذ کرافت حاصل از اکالیپت سفید شده، فرایند پروکسون، زیست‌تخریب‌پذیری پساب را به ۶۸ درصد افزایش داده و افزایش مقدار O₃ نسبت به افزایش مقدار H₂O₂ تأثیر بیشتری بر بهبود زیست‌تخریب‌پذیری، کاهش COD، کارایی حذف لیگنین و رنگ نشان داده است (Munteer et al., 2007). در خصوص روش تصفیه پساب کاغذسازی باید به‌طور خاص تصمیم‌گیری شود، زیرا کارایی تصفیه با O₃ یا پروکسون تا حد زیادی به پارامترهای پساب بستگی دارد (Salokannel et al., 2007).

بنابراین در این پژوهش، شرایط بهینه آزمایش‌های فرایند پروکسون برای ارزیابی تأثیر متغیرها (مقدار H₂O₂، مقدار O₃ و مدت‌زمان ازن‌زنی) بر میزان کاهش COD و *E. coli* در پساب

^۳ Box-Behnken Design (BBD)

^۴ Methodology Response Surface (RSM)

^۱ Total Organic Carbon (TOC)

^۲ Adsorbable Organic Halids (AOX)



2007) و حجم بر واحد زمان (Balabanić et al., 2012) بیان شده است. در این پژوهش با توجه به شرایط آزمایش‌ها، مقدار O_3 به صورت (mg/min) در نظر گرفته شد (Van Leeuwen, 2015). شرایط آزمایش‌های طراحی شده با استفاده از روش BBD و نتایج آن در جدول ۳ آمده است. در این جدول، نتایج حاصل از آزمایش‌ها (پروکسون) برای دو پاسخ شامل: مقدار COD باقیمانده و میزان درصد کاهش *E. coli* به‌عنوان کارایی پروکسون آمده است. کارایی فرایند پروکسون طبق معادله ۲ بررسی شد

$$E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (2)$$

که در آن

C_0 و C_e به ترتیب نشان‌دهنده مقدار اولیه *E. coli*، مقدار نهایی *E. coli* برحسب (CFU/L) و کارایی فرایند پروکسون برحسب درصد است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر فرایند پروکسون بر کاهش میزان COD

نتایج تحلیل واریانس^۱ برای مدل مربعی و متغیرهای آزمایش برای بررسی تأثیر فرایند پروکسون بر کاهش میزان COD پساب در جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج ANOVA نشان می‌دهد که مدل مربعی به‌خوبی توانایی پیش‌بینی پاسخ را دارد (P-value=0.0005) و مدل به‌دست آمده و تمامی متغیرهای منطبق شده با محدوده اطمینان ۹۵ درصد (P-value<0.05)، معنی‌دار هستند. مقدار نزدیک به ۱، برای مقدار ضریب تعیین تنظیم شده^۲ (۰/۹۰۷۱) و ضریب تعیین پیش‌بینی شده^۳ (۰/۸۶۹۴) بر برآزش مناسب مدل مربعی دلالت دارند. همچنین، مقدار دقت کافی^۴ (۱۳/۷۸) و ضریب تغییرات^۵ با مقدار (۱۰/۳) دقت خوبی برای صحت آزمایش‌ها نشان می‌دهد. مقدار پیش‌بینی شده پاسخ برحسب مقدار واقعی در شکل ۲ نشان داده شده است. فرم خطی نمودار نشان می‌دهد که مدل مربعی پیشنهادی، سازگاری مناسبی با

¹ Analysis of Variance (ANOVA)

² Adjusted R²

³ Predicted R²

⁴ Adequate Precision

⁵ Coefficient of Variation

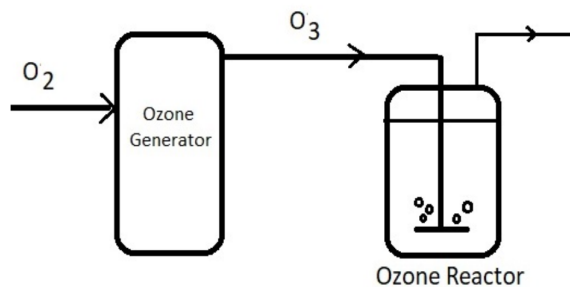


Fig. 1. Schematic of waste water ozonation

شکل ۱- شماتیک فرایند ازن‌زنی پساب

جدول ۱- مشخصات پساب کارخانه کاغذسازی مورد آزمایش

Table 1. Waste water specifications of paper industry

COD (mg/L)	pH	<i>E. coli</i> (CFU/L)
400	6	5×10^6

است (Takashina et al., 2018, Shamskilani et al., 2023).

نتایج آزمایش‌ها به‌منظور تعیین متغیرهای معنی‌دار و همچنین تعیین شرایط بهینه ازن‌زنی، بحث و بررسی شد. با توجه به پژوهش‌های پیشین (Ekblad et al., 2019, Hubbe et al., 2016, Demir and Atguden, 2016) و انجام آزمایش‌های مقدماتی، متغیرهای اصلی و محدوده آنها مشخص شد: مقدار H_2O_2 در پساب (ml)، مقدار O_3 ورودی (mg/min) و مدت‌زمان ازن‌زنی t (min). متغیرهای آزمایش‌ها و سطح هر کدام، در جدول ۲ نمایش داده شده است.

در بعضی پژوهش‌های مشابه، نسبت غلظت مولی O_3 به H_2O_2 معادل ۲ در نظر گرفته شده است (Mounteer et al., 2007). در بعضی موارد دیگر، مقدار O_3 ثابت یا متغیر و به‌صورت جرم بر واحد زمان (Mounteer et al., 2007, Catalkaya and Kargi,

جدول ۲- سطح و نوع متغیرهای مورد آزمایش

Table 2. Level and type of tested variables

Variables	Level and limits		
	Level 1	Level 2	Level 3
t (min)	5	15	25
H_2O_2 (ml)	2	6	10
O_3 (mg/min)	50	100	150

جدول ۳- شرایط آزمایش‌های طراحی شده با استفاده از روش BBD و نتایج آزمایشگاهی مربوطه

Table 3. Test conditions designed using the BBD method and related laboratory results

Run	t (min)	O ₃ (mg/min)	H ₂ O ₂ (ml)	Response 1 residual COD (mg/L)	Response 2 <i>E. coli</i> removal efficiency (%)
1	5	100	2	150	50
2	5	150	6	250	70
3	15	100	6	250	80
4	15	100	6	230	80
5	5	50	6	250	50
6	25	50	6	280	70
7	15	150	10	300	100
8	25	100	10	350	100
9	15	50	2	150	40
10	5	100	10	350	100
11	15	100	6	190	80
12	15	150	2	100	70
13	25	150	6	200	80
14	15	50	10	350	100
15	15	100	6	270	80
16	15	100	6	250	80
17	25	100	2	100	70

P-value، متغیر B (مقدار O₃) و متغیر C (مقدار H₂O₂) متغیرهای معنی‌دار و با اهمیت هستند.

مدل ریاضی به دست آمده برحسب متغیرهای واقعی عبارت است از

$$\text{COD} = 92.75000 - 1.67500 * t + 0.37000 * O_3 + 29.56250 * H_2O_2 - 0.040000 * \text{Time} * O_3 + 0.312500 * \text{Time} * H_2O_2 + 8.1619E - 17 * O_3 * H_2O_2 + 0.097500 * \text{Time}^2 - 0.001100 * O_3^2 - 0.640625 H_2O_2^2 \quad (3)$$

در شکل ۳، نمودارهای سطوح پاسخ سه بعدی حاصل از نتایج پاسخ میزان COD باقیمانده در پساب بعد از پروکسون آمده است. هر شکل، میزان COD باقیمانده برحسب دو متغیر را نشان می‌دهد، در حالی که متغیر سوم در مقدار سطح مرکزی خود ثابت است. با توجه به شکل ۳-C، افزایش مقدار از نرنی، بر کاهش مقدار COD تأثیرگذار بوده است که با نتایج به دست آمده در منابع (Mounteer et al., 2007, Demir and Atguden, 2016) و لی با افزایش غلظت H₂O₂ اثر بخشی از ن کمتر شده است.

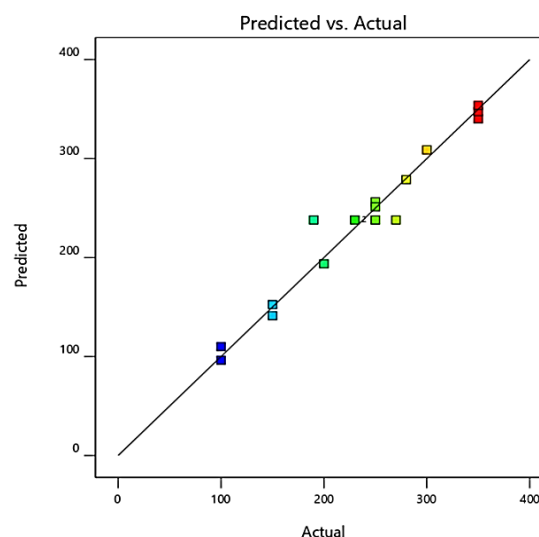


Fig. 2. Predicted value of COD response vs. actual value

شکل ۲- مقدار پیش‌بینی شده پاسخ COD در مقابل مقدار واقعی

داده‌های آزمایشگاهی دارد.

پارامترهای F-value، P-value به همراه پارامترهای محاسبه شده دیگر در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به مقدار

جدول ۴- نتایج ANOVA برای پیش‌بینی مقدار COD با فرایند پروکسون

Table 4. ANOVA results for predicting COD value with peroxone process

Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value	P-value	
Model	98033.24	9	10892.58	18.35	0.0005	Significant
A-time	612.50	1	612.50	1.03	0.3435	
B- O ₃	4050.00	1	4050.00	6.82	0.0348	
C- H ₂ O ₂	90312.50	1	90312.50	152.15	< 0.0001	
AB	1600.00	1	1600.00	2.70	0.1446	
AC	625.00	1	625.00	1.05	0.3390	
BC	0.0000	1	0.0000	0.0000	1.0000	
A ²	400.26	1	400.26	0.6743	0.4386	
B ²	31.84	1	31.84	0.0536	0.8235	
C ²	442.37	1	442.37	0.7453	0.4166	
Residual	4155.00	7	593.57			
Lack of fit	475.00	3	158.33	0.1721	0.9100	Not significant
Pure error	3680.00	4	920.00			
Cor total	1.022E+05	16				

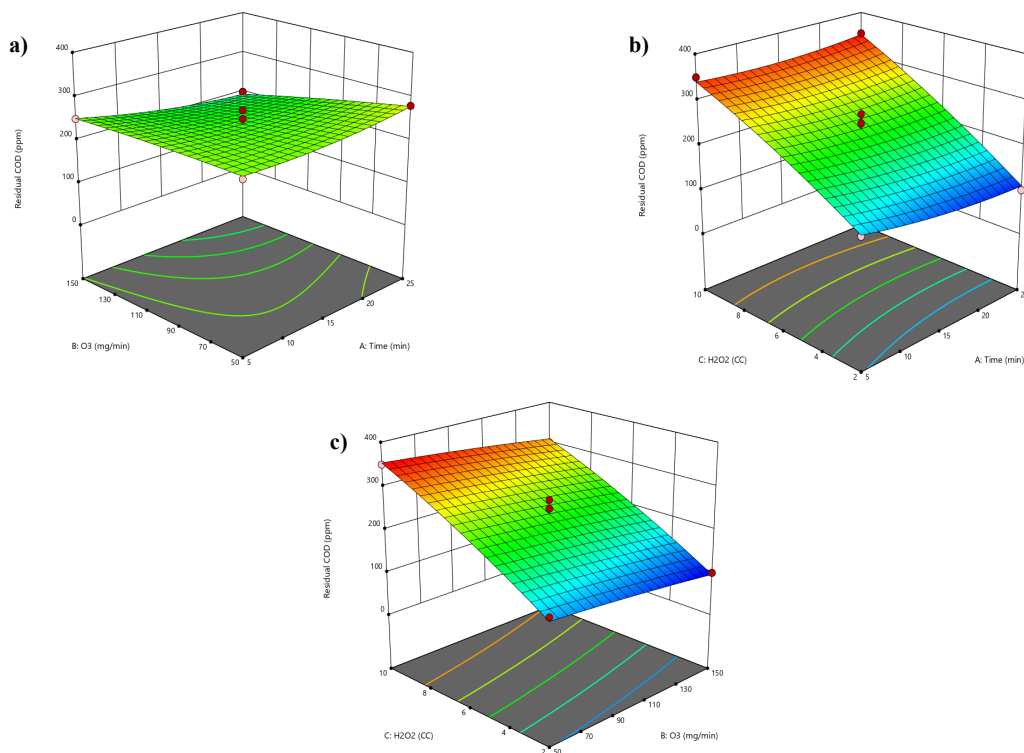


Fig. 3. 3D response surface diagram for COD reduction as a function of a) ozonation duration and ozone amount (amount of hydrogen peroxide at central value), b) amount of hydrogen peroxide and ozonation duration (amount of ozone in the central value) and c) amount of ozone and amount of hydrogen peroxide (ozonation duration in the central value)

شکل ۳- نمودار سطح پاسخ سه بعدی برای کاهش COD (به عنوان تابعی از a) مدت زمان و مقدار O₃ (مقدار H₂O₂ در مقدار مرکزی)،

b) مقدار H₂O₂ و مدت زمان از ن زنی (مقدار O₃ در مقدار مرکزی) و c) مقدار O₃ و مقدار H₂O₂

(مدت زمان از ن زنی در مقدار مرکزی)



تنها ۳۸ درصد بر حذف COD اثر داشتند. همچنین در فرایند پروکسون، با افزایش زمان ازن‌زنی از ۱۲۰ به ۱۸۰ دقیقه، ۱۴ درصد حذف COD افزایش داشته است (Balabanić et al., 2012).

در این سری آزمایش‌ها، طبق جدول ۴ و شکل ۳، متغیر زمان نتوانسته اثر معنی‌داری در مقابل متغیرهای دیگر از خود نشان دهد در صورتی که افزایش زمان ازن‌زنی، معادل افزایش مقدار O_3 در نظر گرفته می‌شود و اثربخشی خوبی برای حذف آلاینده‌ها در کارهای مشابه داشته است (Preethi et al., 2009, Gogate and Pandit, 2004).

بنابراین طبق شکل ۳-a و ۳-b، با افزایش زمان در مقدار بالای O_3 و یا غلظت‌های کم H_2O_2 (نسبت‌های بالای O_3 به H_2O_2)، به‌طور نسبی، تمایل به حذف بیشتر COD دیده می‌شود. می‌توان گفت وجود H_2O_2 و سرعت واکنش‌های انتشار در فرایند پروکسون مانع اثربخشی زمان مشابه فرایند ازن‌زنی تنها شده است. سیویملی نشان داد با افزودن H_2O_2 به O_3 ، زمان ازن‌زنی (با همان میزان O_3) کاهش می‌یابد (Sevimli, 2005). هی و همکاران، حذف ۳۵ درصدی میزان COD با استفاده از O_3 را گزارش کرده‌اند (He et al., 2016). در این پژوهش حداکثر حذف ۷۵ درصدی COD مشاهده شد که نسبت به پژوهش قبلی (۸۰ درصدی) که فقط از O_3 استفاده شده بود کاهش داشته است (Abdolkarimi-Mahabadi and Bayat, 2023).

۳-۲- تأثیر فرایند پروکسون بر کاهش میزان *E. coli*

در جدول ۵، نتایج ANOVA نشان می‌دهد که مدل مربعی اهمیت زیادی دارد ($P\text{-value} < 0.0001$). مقدار ضریب تعیین تعدیل شده (۰/۹۸۹۰) و ضریب تعیین پیش‌بینی شده (۰/۹۲۲۹) بر برآزش مناسب مدل مربعی دلالت دارند. همچنین، مقدار دقت کافی (۴۲/۲۵) است. به‌علاوه، ضریب تغییرات با مقدار ۲/۴۷ دقت خوبی برای صحت آزمایش‌ها نشان می‌دهد.

مطابق با مقدار P-value در جدول ۵، هر سه متغیر معنی‌دار هستند. همین‌طور برهم‌کنش بین متغیر مقدار O_3 با متغیر مقدار H_2O_2 معنی‌دار است. مقدار پیش‌بینی شده کارایی حذف *E. coli* برحسب مقدار واقعی در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق با این

به بیان دیگر، با افزایش نسبت O_3 به H_2O_2 میزان حذف COD افزایش می‌یابد. مونتری و همکاران نشان دادند که افزایش مقدار O_3 تأثیر بارزتری در کاهش COD نسبت به افزایش مقدار H_2O_2 دارد، به‌طوری که با افزایش میزان O_3 از صفر به ۱۰ میلی‌مول، در حدود ۲۵۰ واحد COD کاهش یافته است (Mounteer et al., 2007).

سیویملی نشان داد طبق گزارش‌های موجود، H_2O_2 باعث تجزیه O_3 شده و کارایی آن را کاهش می‌دهد. این به دلیل مصرف قابل توجه O_3 از طریق واکنش‌های انتشار در هر دو فرایند پروکسون در مقابل ازن‌سازی است. بنابراین، در طول فرایند پروکسون پساب‌های فاضلاب، غلظت بهینه H_2O_2 برای تضمین تجزیه دقیق O_3 در یک زمان واکنش خاص پیشنهاد شده و غلظت O_3 باقیمانده را می‌توان برای بهینه‌سازی حجم H_2O_2 استفاده کرد (Sevimli, 2005). از طرفی O_3 صرف تفکیک H_2O_2 برای تشکیل رادیکال هیدروکسیل می‌شود (Yin et al., 2007).

H_2O_2 با تولید تعداد بیشتری از هیدروکسیل‌های بسیار واکنش‌پذیر (OH^\bullet) سرعت تجزیه O_3 را در آب افزایش می‌دهد و ممکن است این فرایند مؤثرتر از ازن‌زنی (به‌تنهایی) باشد، اگرچه به عوامل متعددی مانند pH، دما، نوع میکروآلاینده و وقوع واکنش‌های جانبی که می‌توانند OH^\bullet را مصرف کنند، حساس است (Malik et al., 2020, Ribeiro et al., 2023).

کو و همکاران نشان دادند که برای تصفیه پساب واحد خمیر کاغذسازی با فرایندهای مبتنی بر O_3 ، حذف COD تحت تأثیر H_2O_2 نبوده است (Catalkaya and Kargi, 2007).

تحت شرایط اسیدی (وجود H_2O_2 در محلول آبی باعث کاهش pH می‌شود)، مهمترین مکانیسم، اکسیداسیون مستقیم O_3 مولکولی است (Demir and Atguden, 2016). با توجه به نتایج این پژوهش، انتظار می‌رفت با وجود H_2O_2 ، O_3 به فرم مولکولی و حمله مستقیم، بتواند ترکیبات شیمیایی را تجزیه کند و در نهایت میزان COD پساب کاهش یابد. ولی در اینجا با افزایش مقدار H_2O_2 (کاهش نسبت O_3 به H_2O_2)، مقدار تجزیه O_3 هم بیشتر شده و در نهایت اثر معکوس نشان داده و قدرت اکسیدکنندگی O_3 کاهش یافته است (Takashima et al., 2018, Barndök et al., 2012, Gogate and Pandit, 2004).

بالابانیک و همکاران نشان دادند که فرایند پروکسون (۵۰ میلی‌مول H_2O_2 همراه با ۴ لیتر بر دقیقه O_3) ۵۹ درصد و O_3



جدول ۵- نتایج ANOVA برای پیش‌بینی مقدار کارایی فرایند پروکسون (کاهش میزان *E. coli*)Table 5. ANOVA results for predicting the efficiency of the peroxone process (reducing the amount of *E. coli*)

Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value	P-value	
Model	5163.24	9	573.69	160.63	< 0.0001	Significant
A-time	312.50	1	312.50	87.50	< 0.0001	
B- O ₃	450.00	1	450.00	126.00	< 0.0001	
C- H ₂ O ₂	3612.50	1	3612.50	1011.50	< 0.0001	
AB	25.00	1	25.00	7.00	0.0331	
AC	100.00	1	100.00	28.00	0.0011	
BC	225.00	1	225.00	63.00	< 0.0001	
A ²	105.26	1	105.26	29.47	0.0010	
B ²	236.84	1	236.84	66.32	< 0.0001	
C ²	105.26	1	105.26	29.47	0.0010	
Residual	25.00	7	3.57			
Lack of fit	25.00	3	8.33			
Pure error	0.0000	4	0.0000			
Cor total	5188.24	16				

حالت نسبت LOF و Pure Error کوچک خواهد بود که این حالت در جدول ۵ دیده می‌شود.

مدل ریاضی به دست آمده برحسب متغیرهای واقعی عبارت

است از

(۴)

$$E. coli \text{ Removal Efficiency} = -17.50000 + 38.12500pH + 0.375000t + 0.300000 O_3 + 0.125000pH * t + 0.050000pH * O_3 + 0.010000 t * O_3 - 4.06250pH^2 - 0.062500t^2 - 0.003500O_3^2$$

در شکل ۵، نمودارهای سطوح پاسخ سه بعدی حاصل از نتایج پاسخ کارایی فرایند پروکسون پساب آمده است. در هر شکل، میزان کارایی برحسب دو متغیر (با ثابت ماندن متغیر سوم در مقدار سطح مرکزی خود) نشان داده شده است. طبق شکل ۵ و ضریب F-factor مقدار H₂O₂ در مقایسه با مقدار O₃ و زمان، بیشترین تأثیر را در حذف *E. coli* دارد. در حالت‌هایی که مقدار زیادی از H₂O₂ استفاده شده، مشابه با قسمت قبلی (حذف COD)، هرچه نسبت مقدار O₃ به H₂O₂ افزایش یابد میزان افزایش O₃ تأثیری بر کارایی نداشته و گویا کار حذف میکروارگانیسم‌ها در فرایند پروکسون، مستقیم توسط H₂O₂ و یا رادیکال‌های ایجاد شده باشد (Asad et al., 2004, Shi et al., 2023, Altmann et al., 2020) (Deshpande et al., 2014, غیرفعال‌سازی *E. coli* در آب

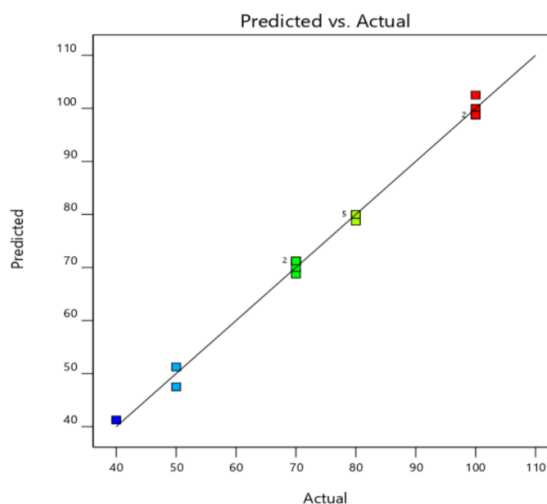


Fig. 4. Predicted response value of *E. coli* removal efficiency vs. actual value

شکل ۴- مقدار پیش‌بینی شده پاسخ کارایی حذف *E. coli* در مقابل مقدار واقعی

نمودار، دیده می‌شود که مدل مربعی پیشنهادی، به خوبی داده‌های آزمایشگاهی را پیش‌بینی می‌کند. در صورتی که مدل به دست آمده مناسب باشد مقدار Lack of Fit^۱ کوچک خواهد بود و در این

^۱ Lack of Fit (LOF)



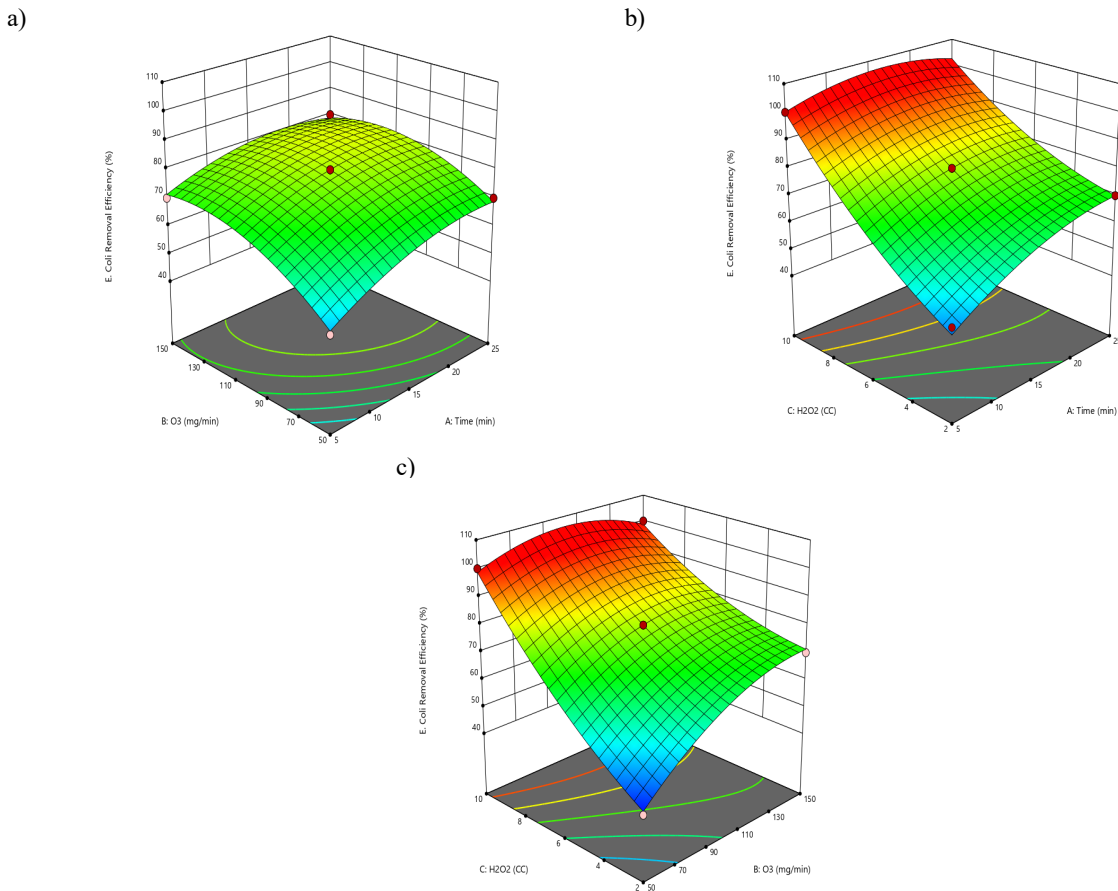


Fig. 5. 3D response surface diagram for peroxone efficiency (*E. coli* reduction) as a function of a) ozonation duration and ozone amount (amount of H_2O_2 at central value), b) amount of H_2O_2 and ozonation duration (amount of ozone in the central value) and c) amount of ozone and amount of H_2O_2 (ozonation duration in the central value)

شکل ۵- نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی برای کارایی فرایند پروکسون (کاهش *E. coli*) به عنوان تابعی از (a) مدت زمان و مقدار O_3 (مقدار H_2O_2 در مقدار مرکزی)، (b) مقدار H_2O_2 و مدت زمان ازن‌زنی (مقدار O_3 در مقدار مرکزی) و (c) مقدار O_3 و مقدار H_2O_2 (مدت زمان ازن‌زنی در مقدار مرکزی)

برای متغیرها، برای یک چهارم از واکنش‌ها کارایی ۱۰۰ درصدی فرایند ازن‌زنی (حذف کامل *E. coli*) دیده می‌شود (جدول ۳ و شکل ۵). به‌طور کلی، اثربخشی هر فرایندی به سرعت تولید رادیکال‌های آزاد به همراه میزان زمان تماس رادیکال‌های تولید شده و/یا اکسیدان‌های شیمیایی با مولکول‌های آلاینده بستگی دارد و فرایندی کارآمد است که هر دو این مقدار را به حداکثر برساند (Gogate and Pandit, 2004).

در اغلب کارهای مشابه، فرایند ازن‌زنی اثربخشی بیشتری در pHهای بالا برای حذف آلاینده‌ها و میکروارگانیسم‌ها از خود نشان داده است (Amat et al., 2005, He et al., 2016, Hubbe et al.,

شیرین با فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر اساس ترکیب O_3 ، H_2O_2 و TiO_2 توسط رودریگز چوکا و همکاران بررسی شده است. ترکیب O_3 با TiO_2 یا H_2O_2 سرعت غیرفعال‌سازی *E. coli* را افزایش داده و در این بین فرایند پروکسون بیشترین اثر را داشته است، به‌طوری که با ترکیب 0.114 mg/L O_3 و 0.04 mM H_2O_2 حذف کامل *E. coli* دیده شده است (Rodríguez-Chueca et al., 2015).

البته در پژوهش قبلی (Abdolkarimi-Mahabadi and Bayat, 2023) بیشترین افزایش کارایی و حذف *E. coli* در محیط اسیدی (pHهای کمتر از ۷) اتفاق افتاد. در سطوح تعریف شده

پساب خروجی کارخانه کاغذسازی بررسی شد. برای یافتن آثار اصلی و متقابل متغیرهای مستقل (مقدار H_2O_2 ، مقدار O_3 ورودی و مدت زمان ازن‌زنی) بر میزان پاسخ‌ها (حذف COD و *E. coli*) از طراحی آزمایش به روش BBD بر پایه RSM استفاده شد. نتایج نشان داد مقدار O_3 و H_2O_2 بیشترین تأثیر را برای کاهش COD (حداکثر تا حدود ۷۵ درصد) داشته‌اند.

همچنین افزایش هر سه متغیر (مقدار O_3 ، H_2O_2 و مدت زمان ازن‌زنی) بر افزایش کارایی فرایند پروکسون و حتی حذف کامل *E. coli* نقش به‌سزایی داشته‌اند.

در تعیین شرایط بهینه توسط روش BBD، برای کمینه‌سازی پاسخ COD باقیمانده و بیشینه‌سازی پاسخ کارایی فرایند ازن‌زنی، مقدار O_3 (۱۴۶ mg/min)، مقدار H_2O_2 (۲ ml) و مدت زمان (۲۳ min) کمترین مقدار COD باقیمانده (۷۳ mg/L) و هم‌زمان بیشترین کارایی (حذف ۷۵ درصدی *E. coli*) پیش‌بینی کرده است. در پژوهش قبلی (ازن‌زنی پساب کاغذسازی)، pH معادل ۵/۲، میزان O_3 برابر ۱۳۱ mg/min و مدت زمان ۲۳ min برای رسیدن به کمترین مقدار COD باقیمانده (۴۸ mg/L) و بیشترین کارایی (حذف ۱۰۰ درصدی *E. coli*) به‌دست آمد. بنابراین، در مقایسه با کارهای مشابه و همچنین پژوهش قبلی نویسندگان، می‌توان نتیجه گرفت وجود یا افزایش مقدار H_2O_2 در فرایند پروکسون در حذف COD تأثیر چندانی نداشته، ولی اثربخشی معنی‌داری برای حذف ۱۰۰ درصدی *E. coli* نشان داده است.

2016, Gupta et al., 2019, Rekhate and Srivastava, 2020, Wei et al., 2023)

بنابراین در این پژوهش، می‌توان گفت که O_3 در حضور H_2O_2 (شرایط اسیدی) اثربخشی خوبی برای حذف میکروارگانیسم‌ها داشته و توانسته به فرم مولکولی با اکسیداسیون مستقیم و انتخابی، مؤثرتر عمل کند.

۳-۳- بهینه‌سازی آماری

محاسبات بهینه‌سازی به منظور کمینه‌سازی مقدار COD باقیمانده در پساب و بیشینه‌سازی کارایی پروکسون (حذف *E. coli* در پساب) توسط نرم‌افزار انجام شده است (جدول ۶).

جدول ۶- شرایط بهینه شده با مقدار پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار

Table 6. Optimized conditions with values predicted by the software

Parameter	Process condition (optimized)			Response	
	O_3 (mg/min)	H_2O_2 (ml)	t (min)	Residual COD (mg/L)	<i>E. coli</i> removal efficiency (%)
Value	146	2	23	73	75

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فرایند پروکسون به‌عنوان مرحله تکمیلی تصفیه

References

- Abdolkarimi-Mahabadi, M. & Bayat, A. 2023. Investigating the treatment of paper industry effluent using ozonation process. *Journal of Water and Wastewater*, 34(4), 123-136. (In Persian). <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.401406.3363>.
- Altmann, J., Ruhl, A. S., Zietzschmann, F. & Jekel, M. 2014. Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 55, 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.02.025>.
- Amat, A., Arques, A., Miranda, M. & López, F. 2005. Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry. *Chemosphere*, 60, 1111-1117. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.062>.
- Asad, N. R., Asad, L. M. B. O., Almeida, C. E. B. D., Felzenszwalb, I., Cabral-Neto, J. B. & Leitão, A. C. 2004. Several pathways of hydrogen peroxide action that damage the *E. coli* genome. *Genetics and Molecular Biology*, 27, 291-303. <https://doi.org/10.1590/S14154752004000200026>.



- Balabanič, D., Hermosilla, D., Merayo, N., Klemenčič, A. K. & Blanco, A. 2012. Comparison of different wastewater treatments for removal of selected endocrine-disruptors from paper mill wastewaters. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47, 1350-1363. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.672301>.
- Barndök, H., Hermosilla, D., Cortijo, L., Negro, C. & Blanco, Á. 2012. Assessing the effect of inorganic anions on TiO₂-photocatalysis and ozone oxidation treatment efficiencies. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 15, 125-132. <https://doi.org/10.1515/jaots2012-0114>.
- Catalkaya, E. C. & Kargi, F. 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 244-253. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.023>.
- Covinich, L. G., Bengoechea, D. I., Fenoglio, R. J. & Area, M. C. 2014. Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: a review. *American Journal of Environmental Engineering*, 4(3), 56-70. <https://doi.org/10.5923/j.ajee.20140403.03>.
- Dawi, E., Padervand, M., Ghasemi, S., Hajiahmadi, S., Kakaei, K., Shahsavari, Z., et al. 2023. Multi-functional fluorinated NiTiO₃ perovskites for CO₂ photocatalytic reduction, electrocatalytic water splitting, and biomedical waste management. *Journal of Water Process Engineering*, 54, 103979. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103979>.
- De Azevedo, A. R., Alexandre, J., Pessanha, L. S. P., Da St Manhães, R., De Brito, J. & Marvila, M. T. 2019. Characterizing the paper industry sludge for environmentally-safe disposal. *Waste Management*, 95, 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.001>.
- Demir, F. & Atguden, A. 2016. Experimental investigation on the microbial inactivation of domestic well drinking water using ozone under different treatment conditions. *Ozone: Science and Engineering*, 38, 25-35. <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1074534>.
- Deshpande, B., Agrawal, P., Yenkie, M. & Dhoble, S. 2020. Prospective of nanotechnology in degradation of waste water: a new challenges. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 22, 100442. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100442>.
- Ekblad, M., Falås, P., El-Taliawy, H., Nilsson, F., Bester, K., Hagman, M., et al. 2019. Is dissolved COD a suitable design parameter for ozone oxidation of organic micropollutants in wastewater? *Science of The Total Environment*, 658, 449-456. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.085>.
- Fischbacher, A., Von Sonntag, J., Von Sonntag, C. & Schmidt, T. C. 2013. The OH[•] radical yield in the H₂O₂ + O₃ (peroxone) reaction. *Environmental Science and Technology*, 47, 9959-9964. <https://doi.org/10.1021/es402305r>.
- Gogate, P. R. & Pandit, A. B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).
- Gomes, A. C., Silva, L., Simões, R., Canto, N. & Albuquerque, A. 2013. Toxicity reduction and biodegradability enhancement of cork processing wastewaters by ozonation. *Water Science and Technology*, 68, 2214-2219. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.478>.
- Gupta, G. K., Liu, H. & Shukla, P. 2019. Pulp and paper industry-based pollutants, their health hazards and environmental risks. *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 12, 48-56. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.09.010>.
- Gupta, S., Saratchandra, T., Malik, S., Sharma, A., Lokhande, S., Waindeskar, V., et al. 2015. Ozone-Induced biodegradability enhancement and color reduction of a complex pharmaceutical effluent. *Ozone: Science and Engineering*, 37, 538-545. <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1064762>.



- Han, N., Zhang, J., Hoang, M., Gray, S. & Xie, Z. 2021. A review of process and wastewater reuse in the recycled paper industry. *Environmental Technology and Innovation*, 24, 101860. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101860>.
- He, S., Li, J., Xu, J. & Mo, L. 2016. Enhanced removal of COD and color in paper-making wastewater by ozonation catalyzed by Fe supported on activated carbon. *BioResources*, 11, 8396-8408.
- Hubbe, M. A., Metts, J. R., Hermosilla, D., Blanco, M. A., Yerushalmi, L., Haghghat, F., et al. 2016. Wastewater treatment and reclamation: a review of pulp and paper industry practices and opportunities. *BioResources*, 11, 7953-8091.
- Hübner, U., Zucker, I. & Jekel, M. 2015. Options and limitations of hydrogen peroxide addition to enhance radical formation during ozonation of secondary effluents. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 5, 8-16. <https://doi.org/10.2166/wrd.2014.036>.
- Irshad, M. A., Shakoor, M. B., Nawaz, R., Yasmeen, T., Arif, M. S., Rizwan, M., et al. 2022. Green and eco-friendly synthesis of TiO₂ nanoparticles and their application for removal of cadmium from wastewater: Reaction kinetics study. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 236, 637-657. <https://doi.org/10.1515/zpch-2021-3171>.
- Kakaei, K., Padervand, M., Akinay, Y., Dawi, E., Ashames, A., Saleem, L., et al. 2023. A critical mini-review on challenge of gaseous O₃ toward removal of viral bioaerosols from indoor air based on collision theory. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 84918-84932. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28402-2>.
- Karahan, B. N., Akdag, Y., Fakioglu, M., Korkut, S., Guven, H., Ersahin, M. E., et al. 2023. Coupling ozonation with hydrogen peroxide and chemically enhanced primary treatment for advanced treatment of grey water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11, 110116. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110116>.
- Karimi, S., Shokri, A., Joshaghani, A. H. & Abdolkarimi-Mahabadi, M. 2022. Using electro-peroxone process for petrochemical wastewater treatment: cost evaluation and statistical analysis. *Desalination and Water Treatment*, 276, 104-115. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28946>.
- Kesalkar, V., Khedikar, I. P. & Sudame, A. 2012. Physico-chemical characteristics of wastewater from paper industry. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, 2, 137-143.
- Ko, C. H., Hsieh, P. H., Chang, M. W., Chern, J. M., Chiang, S. M. & Tzeng, C. J. 2009. Kinetics of pulp mill effluent treatment by ozone-based processes. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 875-881. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.111>.
- Kumar, A., Singh, A. K., Bilal, M., Prasad, S., Rameshwari, K. T. & Chandra, R. 2022. Paper and pulp mill wastewater: characterization, microbial-mediated degradation, and challenges. *Nanotechnology in Paper and Wood Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85835-9.00011-8>.
- Li, X., Fu, L., Chen, F., Zhao, S., Zhu, J. & Yin, C. 2023. Application of heterogeneous catalytic ozonation in wastewater treatment: an overview. *Catalysts*, 13, 342. <https://doi.org/10.3390/catal13020342>.
- Liu, Y., Jiang, J., Ma, J., Yang, Y., Luo, C., Huangfu, X., et al. 2015. Role of the propagation reactions on the hydroxyl radical formation in ozonation and peroxone (ozone/hydrogen peroxide) processes. *Water Research*, 68, 750-758. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.050>.
- Malik, S. N., Ghosh, P. C., Vaidya, A. N. & Mudliar, S. N. 2020. Hybrid ozonation process for industrial wastewater treatment: principles and applications: a review. *Journal of Water Process Engineering*, 35, 101193. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101193>.



- Mounteer, A., Pereira, R., Morais, A., Ruas, D., Silveira, D., Viana, D. et al. 2007. Advanced oxidation of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. *Water Science and Technology*, 55, 109-116. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.218>.
- Oturan, M. A. & Aaron, J. J. 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44, 2577-2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.
- Preethi, V., Kalyani, K. P., Iyappan, K., Srinivasakannan, C., Balasubramaniam, N. & Vedaraman, N. 2009. Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 150-154. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.035>.
- Rekhate, C. V. & Srivastava, J. 2020. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-a review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 3, 100031. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100031>.
- Ribeiro, P. H., Faroni, L. R. D. A., Silva, G. J. D., Heleno, F. F., Cecon, P. R., De Alencar, E. R., et al. 2023. Ozonation with hydrogen peroxide for treating wastewater from industrial potato processing-a preliminary investigation. *Ozone: Science and Engineering*, 1-11. <https://doi.org/10.1080/01919512.2023.2196306>.
- Rodríguez-Chueca, J., Ormad Melero, M. P., Mosteo Abad, R., Esteban Finol, J. & Ovelleiro Narvión, J. L. 2015. Inactivation of *Escherichia coli* in fresh water with advanced oxidation processes based on the combination of O₃, H₂O₂ and TiO₂. Kinetic modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 10280-10290. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4222-3>.
- Salokannel, A., Heikkinen, J., Kutnuplainen, M., Sillanpää, M. & Turunen, J. 2007. Tertiary treatment of pulp and paper mill wastewaters by ozonation and O₃/H₂O₂ techniques. *Paperi Ja Puu*, 89, 348-351.
- Sevimli, M. F. 2005. Post-treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes. *Ozone: Science and Engineering*, 27, 37-43. <https://doi.org/10.1080/01919510590908968>.
- Shamskilani, M., Niavol, K. P., Nabavi, E., Mehrnia, M. R. & Sharafi, A. H. 2023. Removal of emerging contaminants in a membrane bioreactor coupled with ozonation: optimization by Response Surface Methodology (RSM). *Water, Air and Soil Pollution*, 234, 304. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06319-3>.
- Shi, Y., Qian, Y., Guo, J., Mao, M. & An, D. 2023. A novel approach for water disinfection by enhanced photoanode oxidation using in-situ generated hydrogen peroxide. *Journal of Cleaner Production*, 416, 138001. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138001>.
- Shokri, A., Abdolkarimi-Mahabadi, M. & Soleimani, F. 2022. Degradation of chloridazon in an aqueous environment using TiO₂/Ag as a synthesized nano photocatalyst using central composite design. *Journal of Nanoanalysis*, 9(2), 123-136. <https://doi.org/10.22034/jna.2022.1934052.1262>.
- Shokri, A. & Abdolkarimi, M. 2021. Evaluation of the reaction kinetic in degradation of Acetanilide from pharmaceutical industry effluent by ozonation process. *Journal of Applied Research in Chemistry*, 14, 96-107. <https://dori.net/dor/20.1001.1.17359937.1399.14.4.9.3>.
- Takashina, T. A., Leifeld, V., Zelinski, D. W., Mafra, M. R. & Igarashi-Mafra, L. 2018. Application of response surface methodology for coffee effluent treatment by ozone and combined ozone/UV. *Ozone: Science and Engineering*, 40, 293-304. <https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1417112>.
- Tripathy, A., Dixit, P. & Panigrahi, A. 2022. Impact of effluent of Pulp & Paper industry on the flora of river basin at Jaykaypur, Odisha, India and its ecological implications. *Environmental Research*, 204, 111769. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111769>.
- Van Leeuwen, J. 2015. Proposed OS&E requirement: measuring ozone dosage. *Ozone: Science and Engineering*, 37, 191-192. <https://doi.org/10.1080/01919512.2015.1006467>.



- Wang, H., Zhan, J., Yao, W., Wang, B., Deng, S., Huang, J., et al. 2018. Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone (O_3/H_2O_2), and an electro-peroxone process. *Water Research*, 130, 127-138. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.054>.
- Wei, C., Zhang, F., Hu, Y., Feng, C. & Wu, H. 2017. Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application. *Reviews in Chemical Engineering*, 33, 49-89. <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0008>.
- Wei, S., Xu, H., Li, G., Zhang, Y. & Yang, M. 2023. Coagulation and ozonation treatment of biologically treated wastewater from recycled paper pulping industry: effect on the change of organic compounds. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28803-3>.
- Yin, G., Liao, P. H. & Lo, K. V. 2007. An ozone/hydrogen peroxide/microwave-enhanced advanced oxidation process for sewage sludge treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42, 1177-1181. <https://doi.org/10.1080/10934520701418706>.
- Zou, J., Liu, Y., Han, Q., Tian, Y., Shen, F., Kang, L., et al. 2023. Importance of Chain length in propagation reaction on oh^\cdot formation during ozonation of wastewater effluent. *Environmental Science and Technology*, 57, 18811-18824. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00827>.