

Water and Wastewater, Vol. 34, No. 4, pp: 123-136

Investigating the Treatment of Paper Industry Effluent Using Ozonation Process

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 July 30, 2023 Accepted Aug. 22, 2023)

To cite this article:

Abdolkarimi-Mahabadi, M., Bayat, A. 2023. "Investigating the treatment of paper industry effluent using ozonation process" *Water and Wastewater*, 34(4), 123-136.
<https://doi.org/10.22093/wwj.2023.401406.3363>.

Abstract

In this research, the ozonation process has been used as a supplementary stage of purification to reduce the amount of chemical oxygen demand and remove bacteria, especially *E. Coli*, from the effluent of the paper industry. Box-Behnken Design statistical method is used to optimize the treatment conditions. In this method, the effect of three variables governing the ozonation process, including the initial pH of the effluent, the amount of input ozone (mg/min) O_3 and the duration of ozonation (min) t , was investigated. The results showed that the amount of input ozone and pH had the greatest impact on reducing COD (up to about 80%). Also, the maximum efficiency of the ozonation process for the complete removal of *E. Coli* was seen in acidic conditions with high amounts of ozone and increasing the duration of ozonation. According to the results, it was found that ozone in molecular form and by direct attack in acidic environments played a role in the destruction of pollutants. Design Expert software was used to determine the optimal conditions, minimize residual COD and maximize the efficiency of the ozonation process. The values of pH=5.2, ozone amount (131mg/min) and duration (23 min) are predicted to reach the lowest residual COD value (48 mg/L) and the highest efficiency (100% removal of *E. Coli*). According to the investigations carried out in this research, it can be concluded that the use of ozonation process to reduce COD and effectively remove *E. Coli* from the waste water of paper industry is a promising complementary method.

Keywords: Ozonation, Waste Water Treatment, Experimental Design, Paper Industry.



1. Introduction

Ozone is an effective and environmentally friendly oxidant agent with a very high redox potential of 2.07 V, which has been used for years to degrade pollutants in paper production wastewater (He et al., 2016). Wastewater from the paper industry has a high concentration of salts, total suspended solids, chemical oxygen demand¹, color, nutrients, and toxic compounds (such as chlorinated organic compounds, surfactants, and metals). Therefore, the effluent from such industries has severe effects on receiving waters. In this process, factors such as ozone amount, contact time, pH and even temperature are considered as ozonation variables. As each industry is unique in its production methods, technology and chemical usage, it is difficult to measure pulp and paper effluent characteristics (De Azevedo et al., 2019).

Therefore, the identification of papermaking effluent can be achieved by measuring extreme fluctuations in various parameters such as pH, conductivity, color, biochemical oxygen demand² and COD. Considering the complexity of paper industry effluents, one of the most serious challenges is to pursue an effective treatment because biological processes are generally not able to remove these compounds (Gupta et al., 2015). In this article, an attempt has been made to optimize the use of ozone and the effect of improving ozone treatment on the amount of COD and microbial load of the effluent from the paper mill that is ready to enter the sewage network of the industrial town.

2. Materials and Methods

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 (continuous with respect to ozone and discontinuous with respect to effluent) with a volume of 700 cc. The ozone generator produces up to 20 grams of ozone per hour. When the ozonation reactor is filled with wastewater to the volume of 500 cc, ozone gas enters the reactor in the form of small bubbles through diffusers and is in contact with the wastewater solution for different periods of time, and the ozonation process is carried out. 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 ozonation efficiency. All experiments were performed at room temperature.

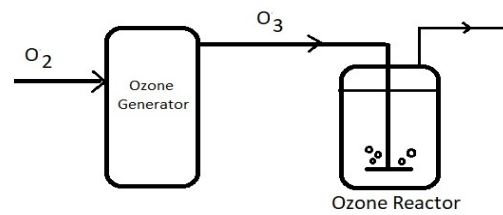


Fig. 1. Schematic of waste water ozonation

Table 1. Conditions of experiments designed using BBD method and related results

Run	pH	t (min)	O ₃ (mg/min)	Response1 Residual COD (mg/L)	Response2 Efficiency (%)
1	5	5	100	50	100
2	7	25	50	200	80
3	5	15	50	120	100
4	7	25	150	50	100
5	7	5	50	250	80
6	9	15	50	300	40
7	5	15	150	50	100
8	9	25	100	100	60
9	9	15	150	50	60
10	5	25	100	50	100
11	7	15	100	150	100
12	7	5	150	50	80
13	7	15	100	100	100
14	9	5	100	150	50
15	7	15	100	110	100

3. Results and Discussion

The conditions of experiments designed using the BBD method and its results are shown in Table 1.

In Fig. 2, the graphs of the 3D response levels obtained from the results of the response of the residual COD amount and ozonation efficiency (*E. Coli* removal) in the effluent after ozonation are shown.

4. Conclusion

In this article, the final treatment of the effluent from a paper factory was subjected to ozonation process and the reduction of COD and *E. Coli* was well observed. Among the parameters of pH, amount of ozone and duration of ozonation, parameters of pH and amount of ozone have the greatest effect on reducing the amount of COD, and all three parameters showed a significant effect on reducing the amount of *E. Coli*. COD and *E. Coli* removal increased at low pH. Therefore, in determining the optimal conditions by the experiment design software, to minimize the response values of COD and *E. Coli* (increasing the efficiency of the ozonation process), acidic environment and high

¹ Chemical Oxygen Demand (COD)

² Biochemical Oxygen Demand (BOD)



amounts of ozone are predicted. Contrary to the results of this research, in most of the similar works, the ozonation process has been more effective at high pH to remove pollutants and microorganisms. However, in general, compared to similar ozonation works the results

have shown better effectiveness. They have reported 35% removal of COD using ozone (He et al., 2016), while in this study 80% of COD removal was also observed.

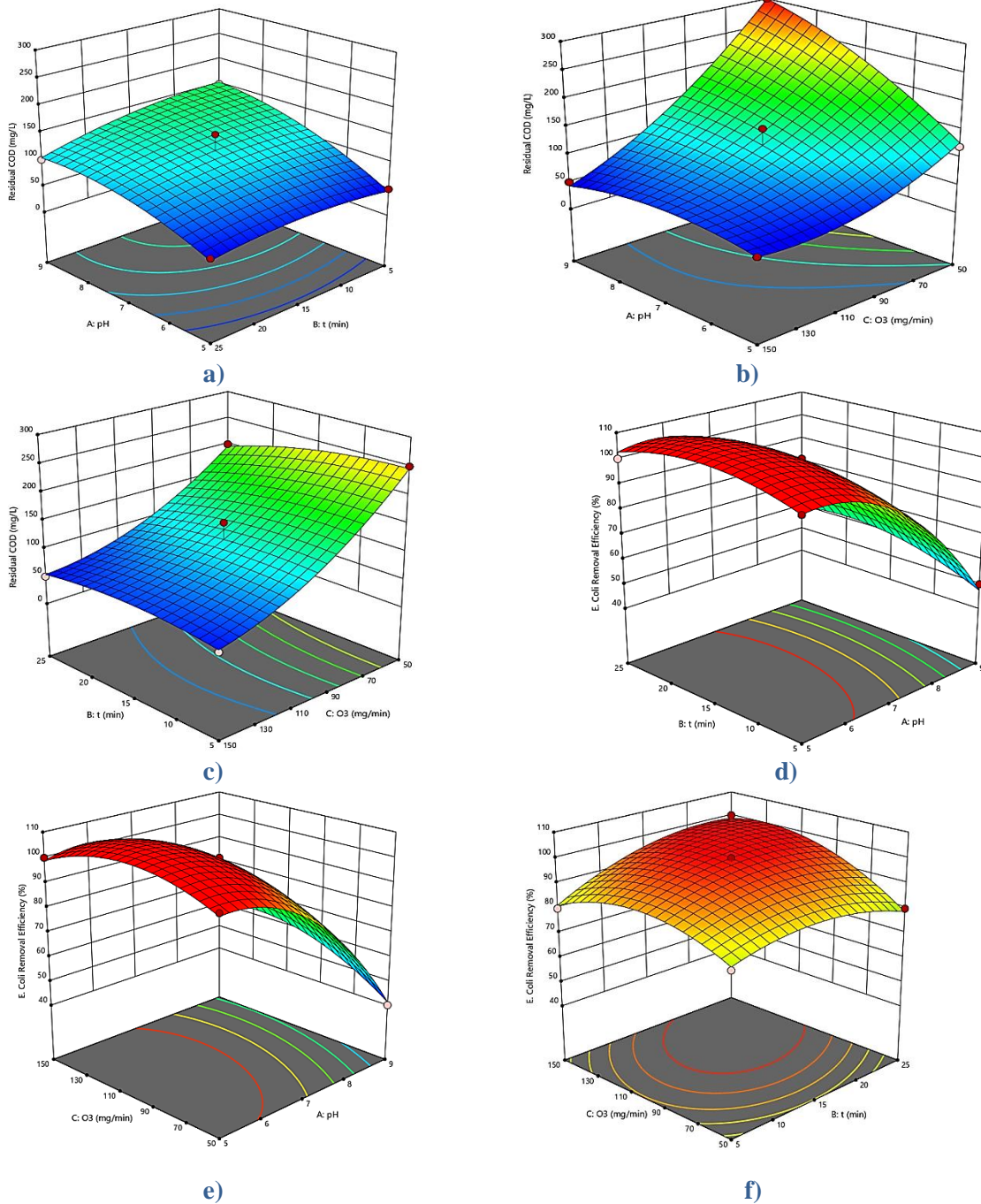


Fig. 2. 3D response surface diagram for COD reduction as a function of a) pH and ozone amount (at the central value of ozonation duration), b) pH and duration of ozonation (at the central value of ozone amount), c) ozone amount and duration of ozonation (in the central value of pH) and for the reduction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



آب و فاضلاب، دوره ۳۴، شماره ۴، صفحه: ۱۳۶-۱۲۳

بررسی تصفیه پساب صنعت کاغذسازی با به کارگیری فرایند ازن زنی

میثم عبدالکریمی مه آبادی^{۱*}، احمد بیات^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تفرش، تفرش ۷۹۶۱۱-۳۹۵۱۸، ایران
(نویسنده مسئول) Abdolkarimi@Tafreshu.ac.ir

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تفرش، تفرش ۷۹۶۱۱-۳۹۵۱۸، ایران

(دریافت ۱۴۰۲/۵/۸ پذیرش ۱۴۰۲/۵/۳۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

عبدالکریمی مه آبادی، م، بیات، ا، ۱۴۰۲، "بررسی تصفیه پساب صنعت کاغذسازی با به کارگیری فرایند ازن زنی"
آب و فاضلاب، ۳۴(۴)، ۱۲۳-۱۳۶. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.401406.3363>

چکیده

در این پژوهش، از فرایند ازن زنی به عنوان مرحله تکمیلی تصفیه و به منظور کاهش میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و حذف باکتری‌ها به ویژه *تسرئسیا کلی* از پساب کارخانه کاغذسازی استفاده شد. روش آماری BBD به منظور بهینه‌سازی شرایط تصفیه به کار گرفته شد. در این روش اثر سه متغیر حاکم بر فرایند ازن زنی شامل میزان pH اولیه پساب، مقدار ازن ورودی (mg/min) و مدت زمان ازن زنی t (min) بررسی شد. نتایج نشان داد که مقدار ازن ورودی و pH، بیشترین تأثیر را برای کاهش COD (تا حدود ۸۰ درصد) داشته‌اند. همچنین حداکثر کارایی فرایند ازن زنی برای حذف کامل *E. Coli*، در شرایط اسیدی همراه با مقدار زیاد ازن و افزایش مدت زمان ازن زنی دیده شد. برحسب این نتایج مشخص شد که ازن به فرم مولکولی و با حمله مستقیم در محیط‌های اسیدی در تخریب آلاینده‌ها نقش داشته است. برای تعیین شرایط بهینه، کمینه‌سازی COD باقیمانده و بیشینه‌سازی کارایی فرایند ازن زنی، از نرم افزار Design Expert استفاده شد. مقدار pH معادل ۵/۲، میزان ازن (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*) بیش‌بینی شد. با توجه به بررسی‌های انجام شده در این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از فرایند ازن زنی به منظور کاهش COD و حذف مؤثر *E. Coli* از پساب کارخانه‌های کاغذسازی یک روش تکمیلی امیدوارکننده است.

واژه‌های کلیدی: ازن زنی، تصفیه پساب، طراحی آزمایش، صنایع کاغذسازی

۱- مقدمه

مواد مضر که معمولاً در پساب کارخانه‌های کاغذسازی وجود دارند، شناخته شده است. ازن زنی جایگزین بسیار مؤثری است، زیرا می‌تواند این ترکیبات پیچیده را به مولکول‌های کوچکتر و قابل کنترل‌تر تجزیه کند (Kumar et al., 2022, Gupta et al., 2019).

ازن، یک شکل بسیار واکنش پذیر از اکسیژن است که می‌تواند ترکیبات آلی و معدنی موجود در آب را اکسید کرده و تجزیه کند. فرایند ازن زنی به دلیل اثربخشی آن در از بین بردن رنگ، بو و سایر



ازن می‌تواند با جامدات معلق واکنش دهد، به‌طوری که بر شیمی سطح و خواص آنها تأثیر گذاشته و منجر به کاهش غلظت آن مواد شود (Miklos et al., 2018, Alfonso-Muniozgueren et al., 2018).

برخی از پژوهش‌ها، تأثیر ازن بر حذف TDS^۲ را در سیستم‌های تصفیه فاضلاب بررسی کرده‌اند، اما تفاوت معنی‌داری در حذف TDS با ازن در مقایسه با نمونه پساب شاهد پیدا نکردند (Bourgin et al., 2018). از طرف دیگر، ازن به‌طور مستقیم با ریزآلاینده‌ها یا به‌طور غیرمستقیم از طریق تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار اکسیدکننده مانند (HO₂) و (OH[•])، توانایی حذف ریزآلاینده‌ها و از بین بردن میکروارگانیسم‌های پساب‌ها و غیرفعال شدن باکتری‌ها را دارد تا *E. Coli*. دوباره رشد نکند (Demir and Atguden, 2016, Altmann et al., 2014, Deshpande et al., 2020, Irshad et al., 2022, Wei et al., 2017).

ازن‌زنی اخیراً به‌تنهایی یا با ترکیب شدن با مواد و روش‌های دیگر، به‌عنوان یک فناوری امیدوارکننده برای تصفیه پساب‌های صنعتی مورد توجه قرار گرفته است و (He et al., 2016, Ekblad et al., 2019, Li et al., 2023, Rekhate and Srivastava, 2020, Zou et al., 2023).

در این پژوهش، شرایط بهینه آزمایش‌های ازن‌زنی برای ارزیابی تأثیر متغیرها (pH، مقدار ازن و مدت‌زمان) بر میزان کاهش COD و *E. Coli* در پساب کاغذسازی با به‌کارگیری روش طراحی آزمایش BBD^۳ بر پایه روش‌شناسی سطح پاسخ^۴ بررسی شد. با توجه به بررسی‌های به عمل آمده، این اولین گزارش برای تصفیه نهایی پساب کاغذسازی برای کاهش و حذف COD و *E. Coli* با استفاده از فرایند ازن‌زنی و روش طراحی آزمایش BBD بود.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش، از دستگاه سنجش COD (ساخت شرکت HACH آمریکا)، pH متر (ساخت شرکت WTW آلمان)، کیت سنجش *E. Coli* (ساخت شرکت Lonibond آلمان، دستگاه ازن‌ساز (۲۰ gr/hr) (ساخت شرکت ازن‌سازان پاسارگاد) و همچنین اسید

علاوه بر این، ازن‌زنی هیچ محصول جانبی مضر تولید نمی‌کند که این مزیت، آن را به روشی ایمن و سازگار با محیط‌زیست برای تصفیه فاضلاب و پساب تبدیل می‌کند. همچنین می‌توان آن را به یک راه‌حل مقرون‌به‌صرفه برای صنعت کاغذسازی تبدیل کرد (Tripathy et al., 2022, Han et al., 2021).

ازن یک عامل اکسیدان مؤثر و دوستدار محیط‌زیست با پتانسیل بسیار بالا (۲/۰۷ ولت) است که برای تجزیه آلاینده‌ها در پساب تولید کاغذ استفاده می‌شود (He et al., 2016). پساب صنعت کاغذسازی دارای غلظت زیادی از مواد مانند نشاسته، اسیدهای چرب و نمک‌ها (Wei et al., 2023)، کل مواد جامد معلق^۱، اکسیژن موردنیاز شیمیایی و نیاز اکسیژن بیوشیمیایی، رنگ، مواد مغذی و ترکیبات سمی (مانند ترکیبات آلی کلردار، سورفکتانت‌ها و فلزات) است. بنابراین پساب حاصل از این‌گونه صنایع تأثیرات شدیدی بر روی آبهای پذیرنده دارد. در این فرایند، عواملی مانند مقدار ازن، زمان تماس، pH و حتی دما از متغیرهای ازن‌زنی محسوب می‌شوند (Hubbe et al., 2016, Ekblad et al., 2019, 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 مستثنا نیست، بنابراین طبق مشخصات هر پساب و نیز انجام یک سری آزمایش‌های اولیه، باید متغیرهای اصلی فرایند ازن‌زنی تعیین شوند (Kesalkar et al., 2012, De Azevedo et al., 2019).

بنابراین شناسایی پساب کاغذسازی را می‌توان با اندازه‌گیری نوسانات شدید در پارامترهای مختلف مانند pH، هدایت الکتریکی، رنگ، بار میکروبی، BOD و COD به‌دست آورد. با توجه به پیچیدگی پساب‌های صنایع کاغذسازی، یکی از جدی‌ترین چالش‌ها، پیگیری و انجام یک یا چند مرحله تصفیه مؤثر است (Gomes et al., 2013, Gupta et al., 2015, Covinich et al., 2014).

بسیاری از پژوهشگران نشان داده‌اند که تجزیه‌پذیری زیستی بسیاری از ترکیبات موجود در پساب‌های صنعتی و حتی فاضلاب شهری را می‌توان با استفاده از ازن افزایش داد (Bhatta et al., 2015, Dianawati et al., 2018, Lazarova et al., 2013).

² Total Dissolved Solids (TDS)

³ Box Behnken Design (BBD)

⁴ Response Surface Methodology (RSM)

¹ Total Suspended Solids (TSS)



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)
300	6.5	5×10^7

استفاده شد. از روش سطح پاسخ BBD برای طراحی آزمایش‌ها و تحلیل آماری مورد نیاز استفاده شد. روش طراحی آزمایش و RSM از تکنیک‌های آماری مفید برای شناسایی و بهینه‌سازی، عواملی هستند که با انجام تعداد کمتری آزمایش بر فرایند تأثیر می‌گذارند (Takashina et al., 2018, Shamskilani et al., 2023). نتایج آزمایش‌ها به منظور تعیین متغیرهای معنی‌دار و همچنین تعیین شرایط بهینه ازن‌زنی، بحث و بررسی شد. با توجه به کارهای علمی مشابه (Hubbe et al., 2016, Demir and Atguden, 2016, Ekblad et al., 2019) مقدماتی، متغیرهای اصلی و محدوده آنها مشخص شد: pH اولیه پساب، مقدار ازن ورودی (mg/min) و مدت زمان ازن‌زنی (min). متغیرهای آزمایش‌ها و سطح هر کدام، در جدول ۲ نمایش داده شده است.

شرایط آزمایش‌های طراحی شده با استفاده از روش BBD نتایج آن در جدول ۳ آمده است. در این جدول، نتایج حاصل از آزمایش‌های ازن‌زنی برای دو پاسخ شامل: مقدار باقیمانده و میزان درصد کاهش *E. Coli* به عنوان کارایی ازن‌زنی آورده شده است. کارایی فرایند ازن‌زنی طبق معادله ۱ بررسی شد

$$E = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

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 ازن‌زنی برحسب درصد است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر فرایند ازن‌زنی بر کاهش میزان COD

نتایج تحلیل واریانس ANOVA^۲ برای مدل مربعی و متغیرهای

سولفوریک با خلوص ۹۸ درصد و سدیم هیدروکسید با خلوص ۹۹ درصد استفاده شد. ازن توسط یک مولد از گاز اکسیژن، تولید شده و به صورت درجا^۱ وارد راکتور ازن‌زنی شد. تمامی آزمایش‌ها در یک راکتور نیمه پیوسته (پیوسته نسبت به ازن و ناپیوسته نسبت به پساب) به حجم ۷۰۰ cc انجام شد. دستگاه مولد حداکثر می‌تواند با استفاده از اکسیژن با خلوص بالا (>۹۰٪) و دبی ۵ L/min، ازن را با نرخ حدود ۳۰۰ mg/min تولید کند. در هر آزمایش، پساب وارد راکتور شده و با استفاده از اسید سولفوریک یا سدیم هیدروکسید pH تنظیم و فرایند ازن‌زنی با مقدار مختلف ازن و مدت زمان‌های متفاوت انجام شد. وقتی راکتور ازن‌زنی به حجم ۵۰۰ cc از پساب پر شد، گاز ازن از طریق پخش‌کننده سرامیکی به صورت حباب‌های ریز وارد راکتور شد. همه آزمایش‌ها و نمونه‌برداری‌ها در دمای محیط انجام شد. شماتیک تجهیزات به کار 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 (He et al., 2016, Wei et al., 2023) و میزان *E. Coli* با کیت مخصوص، سنجش شد.

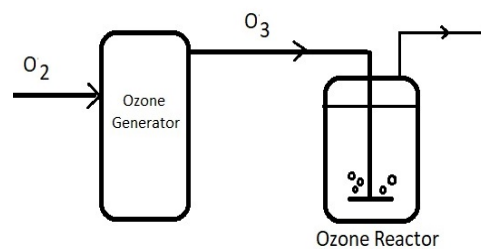


Fig. 1. Schematic of waste water ozonation

شکل ۱- شماتیک فرایند ازن‌زنی پساب

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

۲-۱- آنالیز آماری

برای طراحی آزمایش از نرم‌افزار Design Expert نسخه ۱۲

² Analysis of Variance (ANOVA)

¹ In situ

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
pH	5	7	9
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	pH	t (min)	O ₃ (mg/min)	Response1 residual COD (mg/L)	Response2 E. Coli removal efficiency (%)
1	5	5	100	50	100
2	7	25	50	200	80
3	5	15	50	120	100
4	7	25	150	50	100
5	7	5	50	250	80
6	9	15	50	300	40
7	5	15	150	50	100
8	9	25	100	100	60
9	9	15	150	50	60
10	5	25	100	50	100
11	7	15	100	150	100
12	7	5	150	50	80
13	7	15	100	100	100
14	9	5	100	150	50
15	7	15	100	110	100

(در صورتی که دقت کافی بیش از ۴ باشد، مطلوب تلقی می‌شود) است. به علاوه، ضریب تغییرات^۴ با مقدار (۱۵/۱۹) دقت خوبی برای صحت آزمایش‌ها نشان می‌دهد. مقدار پیش‌بینی شده پاسخ برحسب مقدار واقعی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این نمودار دیده می‌شود مدل مربعی پیشنهادی، سازگاری مناسبی با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

پارامترهای F-value و P-value به همراه پارامترهای محاسبه شده دیگر در جدول ۴ نشان داده شده است. پارامتر P-value به‌عنوان ابزاری برای بررسی اهمیت هر کدام از متغیرها و برهم‌کنش بین آنها استفاده شد. مقدار P-value نشان داد که متغیرها و برهم‌کنش‌های آنها معنی‌دار هستند یا خیر. از این بین،

آزمایش برای بررسی تأثیر ازن‌زنی بر کاهش میزان COD پساب در جدول ۴ نشان داده شده است. نتایج ANOVA نشان داد که مدل مربعی به‌خوبی توانایی پیش‌بینی پاسخ را دارد (P-value=0.0008). این پارامتر نشان داد که مدل به‌دست آمده و تمامی متغیرهای منطبق شده با محدوده اطمینان ۹۵% (P-value<0.05) معنی‌دار هستند. مقدار بزرگ برای مقدار ضریب تعیین تنظیم شده^۱ (۰/۹۴۸۲) و ضریب تعیین پیش‌بینی شده^۲ (۰/۹۲۳۱) و نیز فاصله اندک آنها از یکدیگر (در صورتی که این فاصله از ۰/۲ کمتر باشد، مطلوب است) بر مناسب بودن مدل مربعی دلالت دارند. همچنین، مقدار دقت کافی^۳ (۱۷/۵) مطلوب

¹ Adjusted R²

² Predicted R²

³ Adequate Precision

⁴ Coefficient of Variation



در شکل ۳، نمودارهای سطوح پاسخ ۳ بعدی حاصل از نتایج پاسخ میزان COD باقیمانده در پساب بعد از ازن زنی آمده است. هر شکل، میزان COD باقیمانده بر حسب دو متغیر را نشان می‌دهد در حالی که متغیر سوم در مقدار سطح مرکزی خود ثابت است. طبق انتظار و پژوهش‌های قبلی (Demir and Atguden, 2016) با افزایش مقدار ازن زنی، COD بیشتری از پساب حذف شد. در عوض، برای مقدار کم ازن، کاهش pH موجب کاهش میزان COD در پساب شد. البته با توجه به شکل ۳-b، برای مقدار زیاد ازن، میزان کاهش COD متأثر از pH نیست. طبق جدول ۴، برهم‌کنش بین این دو متغیر معنی‌دار بوده و چنین رفتاری منطقی است. پژوهش‌های انجام شده نشان داده‌اند که pH واکنش یک پارامتر عملیاتی مهم بوده و معمولاً در pHهای بالا، ازن تقریباً با بیشتر ترکیبات آلی و غیر آلی واکنش می‌دهد (Gogate and Pandit, 2004) و تحت شرایط اسیدی، مهمترین مکانیسم، اکسیداسیون مستقیم با ازن مولکولی است (Demir and Atguden, 2016) با توجه به نتایج این پژوهش، می‌توان گفت در pH پایین، ازن به فرم مولکولی و حمله مستقیم، توانسته است ترکیبات شیمیایی موجود را تجزیه کند و در نهایت میزان COD پساب کاهش یابد. اما در pH بالا (که اکسیداسیون از طریق رادیکال‌های

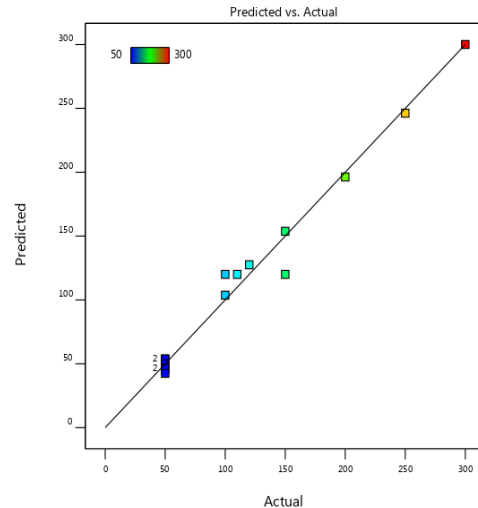


Fig. 2. Predicted value of COD response vs. actual value

شکل ۲- مقدار پیش‌بینی شده پاسخ COD بر حسب مقدار واقعی

متغیر C (مقدار ازن) و متغیر A (pH) و برهم‌کنش بین این دو متغیر معنی‌دار بودند. مدل ریاضی به دست آمده بر حسب متغیرهای واقعی عبارت است از

(۲)

$$\text{COD} = -334.37500 + 145.00000\text{pH} + 4.37500t - 1.30000\text{O}_3 - 0.625000\text{pH} * t - 4.50000\text{pH} * \text{O}_3 + 0.250000t * \text{O}_3 - 5.00000\text{pH}^2 - 0.125000t^2 + 1.20000\text{O}_3^2$$

جدول ۴- نتایج ANOVA برای پیش‌بینی مقدار COD با فرایند ازن زنی

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

Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value	P-value	
Model	86148.33	9	9572.04	29.45	0.0008	Significant
A-pH	13612.50	1	13612.50	41.88	0.0013	
B-t	1250.00	1	1250.00	3.85	0.1071	
C-O3	56112.50	1	56112.50	172.65	< 0.0001	
AB	625.00	1	625.00	1.92	0.2242	
AC	8100.00	1	8100.00	24.92	0.0041	
BC	625.00	1	625.00	1.92	0.2242	
A ²	1476.92	1	1476.92	4.54	0.0862	
B ²	576.92	1	576.92	1.78	0.2402	
C ²	3323.08	1	3323.08	10.22	0.0241	
Residual	1625.00	5	325.00			
Lack of fit	225.00	3	75.00	0.1071	0.9485	Not significant
Pure error	1400.00	2	700.00			
Cor total	87773.33	14				



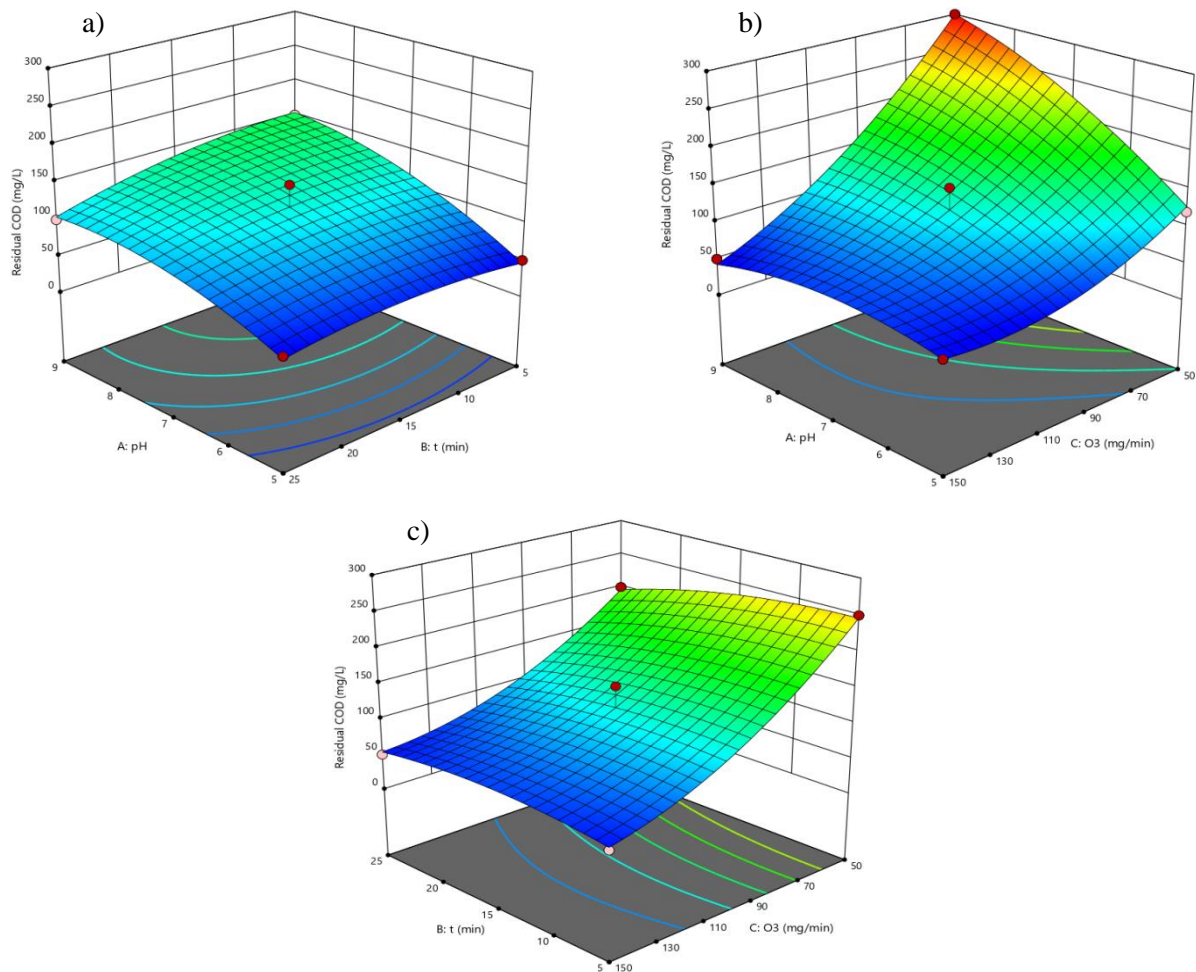


Fig. 3. 3D response surface diagram for COD reduction as a function of a) pH and ozone amount (ozonation duration at central value), b) pH and ozone duration (ozonation amount at central value) and c) amount of ozone and duration of ozonation (pH in central value)

شکل ۳- نمودار سطح پاسخ ۳ بعدی برای کاهش COD (به عنوان تابعی از a) pH و مقدار ازن (مدت زمان ازن زنی در مقدار مرکزی).
b) pH و مدت زمان ازن زنی (مقدار ازن در مقدار مرکزی) و c) مقدار ازن و مدت زمان ازن زنی (pH در مقدار مرکزی)

برای حذف آلاینده‌ها در کارهای مشابه داشته است (Preethi et al., 2009, Gogate and Pandit, 2004).
هی و همکاران، حذف ۳۵ درصدی میزان COD با استفاده از ازن را گزارش کرده‌اند (He et al., 2016)، در حالی که در این پژوهش حذف ۸۰ درصدی COD نیز مشاهده شد.

۳-۲- تأثیر فرایند ازن زنی بر کاهش میزان *E. Coli* (کارایی ازن زنی)

در جدول ۵، نتایج ANOVA نشان می‌دهد که مدل مربعی اهمیت زیادی دارد ($P\text{-value} < 0.0001$). مقدار ضریب تعیین تعدیل شده

آزاد اتفاق می‌افتد)، عواملی مانند وجود یون‌های کربنات و بی‌کربنات و مواد هیومیک (مهارکنندگان رادیکال‌های آزاد)، مانع تجزیه ترکیبات شیمیایی موجود شده‌اند (Takashina et al., 2018, Gogate and Pandit, 2004, Barndök et al., 2012)

همچنین باید توجه داشت که اگر مقدار PH عملیاتی بیش از مقدار ثابت اسیدی یک آلاینده باشد، در این حالت، آلاینده در حالت مولکولی نبوده و با ازن زنی افزایش زیادی در میزان تخریب آلاینده مشاهده نخواهد شد (Gogate and Pandit, 2004). در این سری آزمایش‌ها، طبق جدول ۴ و شکل ۳ متغیر زمان اهمیت زیادی ندارد، در صورتی که افزایش زمان ازن زنی، اثربخشی خوبی

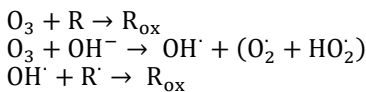


در شکل ۵، نمودارهای سطوح پاسخ ۳ بعدی حاصل از نتایج پاسخ کارایی فرایند ازن زنی پساب آمده است. در هر شکل، میزان کارایی برحسب دو متغیر (با ثابت ماندن متغیر سوم در مقدار سطح مرکزی خود) نشان داده شده است. طبق شکل ۵، متغیر زمان، در pHها و مقدار زیاد ازن تأثیر بیشتری از خود نشان داده است. به طور کلی، طبق پژوهش‌های مشابه حذف میکروارگانیسم‌ها با افزایش زمان تماس و افزایش مقدار ازن رابطه مستقیم داشته است (Demir and Atguden, 2016). در فرایند ازن زنی، گرچه عوامل و شرایط ترمودینامیکی تأثیر به‌سزایی دارند اما عوامل سینتیکی اغلب تعیین‌کننده توان ازن در اکسید کردن یک آلاینده در یک بازه زمانی معقول است (Gogate and Pandit, 2004).

همچنین بیشترین افزایش کارایی و حذف *E. Coli* در محیط اسیدی (pHهای کمتر از ۷) اتفاق افتاده است. در سطوح تعریف شده برای متغیرها، برای نیمی از واکنش‌ها کارایی ۱۰۰ درصدی فرایند ازن زنی (حذف کامل *E. Coli*) دیده می‌شود (جدول ۳ و شکل ۵). ازن می‌تواند غشای سلولی و پروتوپلاسم را تجزیه کند و مانع فعال شدن مجدد سلول در باکتری‌ها، کلیفرم‌ها، ویروس‌ها و تک‌یاخته‌ها شود (Rojas-Valencia, 2011, Altmann et al., 2014, Irshad et al., 2022).

در حین افزودن هیدروکسید سدیم، pH پساب افزایش می‌یابد و همچنین غلظت یون‌های هیدروکسید در نمونه افزایش می‌یابد. یون‌های هیدروکسید تجزیه ازن را آغاز می‌کنند که منجر به رادیکال‌های اکسیدکننده (HO_2) و (OH^\cdot) می‌شود (طبق معادله ۴) که به‌طور قابل توجهی به فرایند ضد عفونی کمک می‌کنند (Takashina et al., 2018, Demir and Atguden, 2016)

(۴)



از طرفی، اثربخشی ازن می‌تواند با افزودن یون‌های هیدرونیوم (در محیط اسیدی) هم بهبود یابد و باعث تخریب مؤثر هر نوع پاتوژن شود. ولی در اغلب کارهای مشابه، فرایند ازن زنی اثربخشی بیشتری در pHهای بالا برای حذف آلاینده‌ها و میکروارگانیسم‌ها از خود نشان داده است (Amat et al., Gupta et al., 2019 و 2005, He et al., 2016, Hubbe et al., 2016,

(۰/۹۸۸۹) و ضریب تعیین پیش‌بینی شده (۰/۹۳۶۸) بر مناسب بودن مدل مربعی دلالت دارند. همچنین، مقدار دقت کافی (۳۳/۵۵) است. به‌علاوه، ضریب تغییرات با مقدار ۲/۶۸ 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 ازن با متغیرهای زمان و pH معنی‌دار است. مقدار پیش‌بینی شده کارایی حذف *E. Coli* برحسب مقدار واقعی در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق با این نمودار، دیده می‌شود که مدل مربعی پیشنهادی، به‌خوبی داده‌های آزمایشگاهی را پیش‌بینی می‌کند.

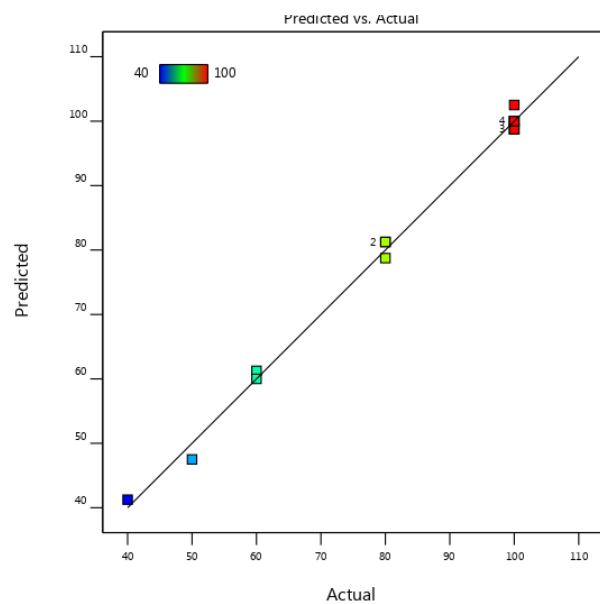


Fig. 4. Predicted response value of *E. Coli* removal efficiency vs. actual value

شکل ۴- مقدار پیش‌بینی شده پاسخ کارایی حذف *E. Coli* برحسب مقدار واقعی

مدل ریاضی به‌دست آمده برحسب متغیرهای واقعی عبارت است از

(۳)

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



جدول ۵- نتایج ANOVA برای پیش‌بینی مقدار کارایی فرایند ازن‌زنی (کاهش میزان *E. Coli*)

Table 5. ANOVA results for predicting the efficiency of the ozonation process (reducing the amount of *E. Coli*)

Source	Sum of squares	df	Mean square	F-value	P-value	
Model	6308.33	9	700.93	140.19	< 0.0001	Significant
A-pH	4512.50	1	4512.50	902.50	< 0.0001	
B-t	112.50	1	112.50	22.50	0.0051	
C-O ₃	200.00	1	200.00	40.00	0.0015	
AB	25.00	1	25.00	5.00	0.0756	
AC	100.00	1	100.00	20.00	0.0066	
BC	100.00	1	100.00	20.00	0.0066	
A ²	975.00	1	975.00	195.00	< 0.0001	
B ²	144.23	1	144.23	28.85	0.0030	
C ²	282.69	1	282.69	56.54	0.0007	
Residual	25.00	5	5.00			
Lack of fit	25.00	3	8.33			
Pure error	0.0000	2	0.0000			
Cor total	6333.33	14				

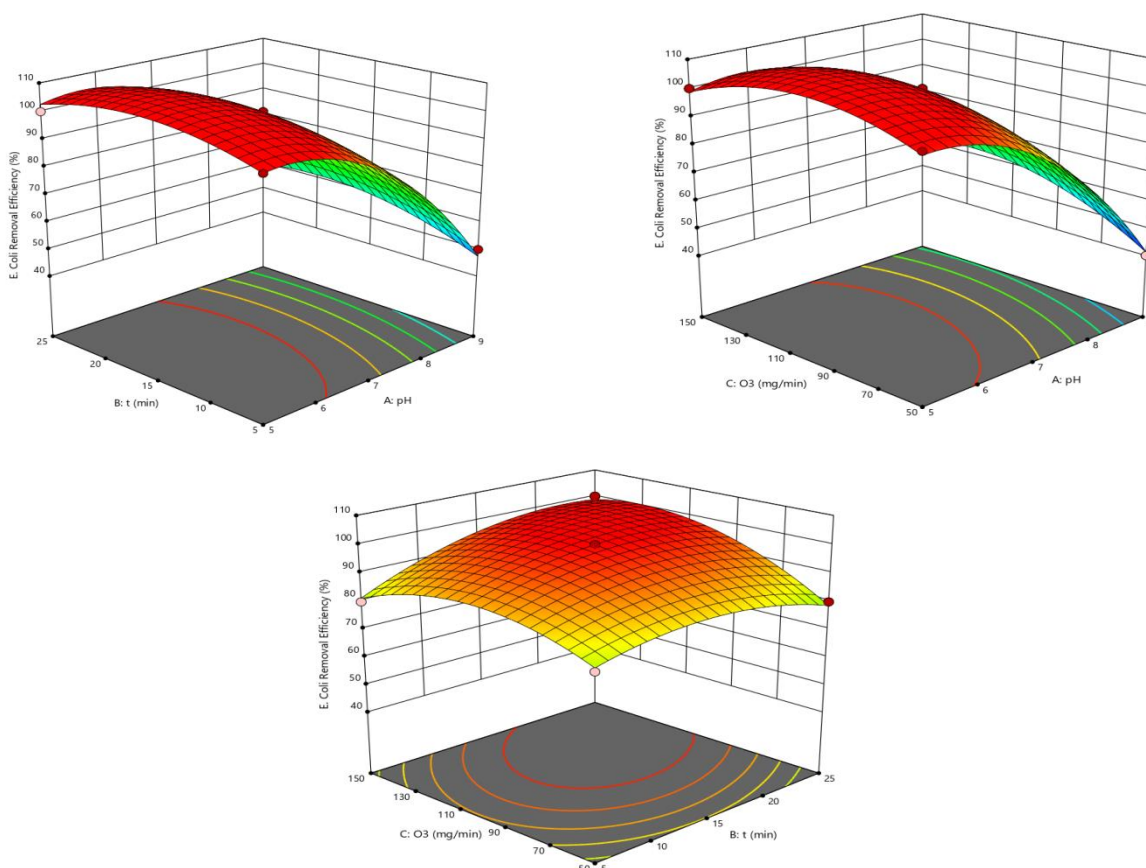


Fig. 5. 3D response surface diagram for ozonation efficiency (*E. Coli* reduction) as a function of a) pH and ozone amount (ozonation duration at central value), b) pH and ozonation duration (amount of ozone in the central value) and c) amount of ozone and duration of ozonation (pH in the central value)

شکل ۵- نمودار سطح پاسخ ۳ بعدی برای کارایی ازن‌زنی (*E. Coli* کاهش) (به عنوان تابعی از a) pH و مقدار ازن (مدت زمان ازن‌زنی در مقدار مرکزی)، b) pH و مدت زمان ازن‌زنی (مقدار ازن در مقدار مرکزی) و c) مقدار ازن و مدت زمان ازن‌زنی (pH در مقدار مرکزی)



pH اولیه پساب و مدت زمان ازن زنی) بر میزان پاسخها (حذف COD و *E. Coli* (کارایی ازن)) از طراحی آزمایش به روش BBD بر پایه RSM استفاده شد. نتایج نشان داد مقدار ازن و pH (محیط اسیدی) بیشترین تأثیر را برای کاهش COD (تا حدود ۸۰ درصد) داشته‌اند.

همچنین بیشترین کارایی فرایند ازن زنی (حدود ۱۰۰ درصد) و حذف کامل *E. Coli* در شرایط اسیدی و برای تمامی مقدار ازن و مدت زمان ازن زنی دیده شد.

در تعیین شرایط بهینه توسط BBD، برای کمینه‌سازی پاسخ COD باقیمانده و بیشینه‌سازی پاسخ کارایی فرایند ازن زنی، محیط اسیدی (pH=5.2) و مقدار ازن (131mg/min) و مدت زمان (23 min) کمترین مقدار COD باقیمانده (48 mg/L) و بیشترین کارایی برای حذف ۱۰۰ درصدی *E. Coli* را پیش‌بینی کرده است. برخلاف نتایج این پژوهش، در اغلب کارهای مشابه، فرایند ازن زنی در pHهای بالا اثربخشی بیشتری برای حذف آلاینده‌ها و میکروارگانیسم‌ها داشته است. با این وجود، نتایج حاصله در مقایسه با کارهای مشابه ازن زنی، اثربخشی بهتری از خود نشان داده است (Gogate and Pandit, 2004, Preethi et al., 2009).

نتایج نشان داد، فرایند ازن زنی می‌تواند به‌عنوان مرحله نهایی تصفیه پساب صنایع کاغذسازی استفاده شود.

۵- قدردانی

نویسندگان، مراتب قدردانی خود را از کارخانه کاغذسازی کاوه برای همکاری در انجام این پژوهش اعلام می‌کنند.

Rekhate and Srivastava, 2020 (Wei et al., 2023) در این پژوهش، می‌توان گفت که ازن در شرایط اسیدی به فرم مولکولی با اکسیداسیون مستقیم و نیز واکنش انتخابی، مؤثرتر عمل کرده و مشابه با پاسخ COD، حذف بیشتر (تا ۱۰۰ درصد) *E. Coli* در pHهای پایین دیده می‌شود (شکل ۵). همان‌طور که قبلاً بیان شد، در محیط‌های بازی قدرت اکسیدکنندگی ازن به دلیل تخریب شدن و تولید یون‌های هیدروکسید، کاهش می‌یابد.

۳-۳- بهینه‌سازی آماری

محاسبات بهینه‌سازی به‌منظور کمینه‌سازی مقدار COD باقیمانده در پساب و بیشینه‌سازی کارایی ازن زنی (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)	pH	t (min)	Residual COD (mg/L)	E. Coli removal efficiency (%)
Value	131	5.2	23	48.3	100

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فرایند ازن زنی به‌عنوان مرحله تکمیلی تصفیه پساب خروجی کارخانه کاغذسازی بررسی شد. برای یافتن آثار اصلی و متقابل متغیرهای مستقل (مقدار ازن ورودی،

References

- Alfonso-Muniozguren, P., Lee, J., Bussemaker, M., Chadeesingh, R., Jones, C., Oakley, D., et al. 2018. A combined activated sludge-filtration-ozonation process for abattoir wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 157-163. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.07.009>.
- 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>.



- Barndöck, 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/jaots-2012-0114>.
- Bhatta, R., Kayastha, R., Subedi, D. P. & Joshi, R. 2015. Treatment of wastewater by ozone produced in dielectric barrier discharge. *Journal of Chemistry*, 2015, 648162. <https://doi.org/10.1155/2015/648162>.
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., et al. 2018. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research*, 129, 486-498. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036>.
- 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>.
- 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>.
- Dianawati, R. I., Wahyuningsih, N. E. & Nur, M. 2018. Treatment of hospital waste water by ozone technology. *Journal of Physics: Conference Series*, 1025, 012013. IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1025/1/012013>.
- Eklblad, 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>.
- 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. [Link]
- 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. [Link]



- 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>.
- 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. [Link]
- 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>.
- Lazarova, V., Liechti, P. A., Savoye, P. & Hausler, R. 2013. Ozone disinfection: main parameters for process design in wastewater treatment and reuse. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 3, 337-345. <https://doi.org/10.2166/wrd.2013.007>.
- 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>.
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E. & Hübner, U. 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—a critical review. *Water Research*, 139, 118-131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.
- 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.ceja.2020.100031>.
- Rojas-Valencia, M. 2011. Research on ozone application as disinfectant and action mechanisms on wastewater microorganisms. *Virus*, 3, 263-271. [Link]
- 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. [Link]
- 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>.
- 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. [Link]
- Zou, J., Liu, Y., Han, Q., Tian, Y., Shen, F., Kang, L., et al. 2023. Importance of Chain length in propagation reaction on •OH formation during ozonation of wastewater effluent. *Environmental Science and Technology*, 57(47), 18811-18824. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00827>.



© The Author(s)

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