دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال دهم، شماره‌ی ۴۰
پاییز ۱۳۹۸، صفحات ۷-۱

تصفیه پساب صنایع لبنی با روش ازناسیون: طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ

اکبر حاجی‌پور
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
فهیمه درخشان‌فرد
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران
علی مهری‌زاد
گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران
Email: mehrizad@iaut.ac.ir
لیلا امیرخانی
گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

چکیده

صنایع لبنی یکی از صنایع مصرف‌کننده عمده آب و بالطبع تولیدکننده فاضلاب هستند که به دلیل حضور ترکیبات آلی آروماتیکی در فاضلاب چنین صنایعی، در صورتی که بدون تصفیه وارد محیط‌زیست شوند، اکوسیستم آبی را به طور نامطلوبی تحت تأثیر قرار می‌دهند. بنابراین تصفیه و استفاده مجدد از پساب تولیدی اینگونه صنایع یکی از اولویت‌های زیست محیطی است. در تحقیق حاضر، نقش ازن به عنوان یک عامل اکسیدکننده قوی در جهت تخریب ترکیبات آلی موجود در پساب صنایع لبنی مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش‌ها در یک سیستم ناپیوسته با در نظر گرفتن نقش سه متغیر کلیدی در فرآیند ازناسیون (دوز ازن، pH اولیه و مدت زمان) دنبال شدند. جهت کاهش وقت و هزینه‌ها و نیز یافتن آثار اصلی و متقابل متغیرهای تأثیرگذار بر میزان کاهش COD از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) بهره برده شد. نتایج نشان داد که حداکثر میزان کاهش COD در شرایط بهینه برابر ۵۵/۹۵ ٪ بود و مشخص شد که مکانسیم غالب در تخریب ترکیبات آلی موجود در پساب لبنی از طریق حمله مستقیم مولکول‌های ازن در محیط‌های اسیدی می‌باشد.

کلیدواژه: ازناسیون، پساب لبنی، طراحی آزمایش.

مقدمه

رشد جمعیت، بهبود سطح زندگی، صنعتی شدن و مصرف بی‌رویه آب، منجر به افزایش تولید فاضلاب‌های انسانی و صنعتی شده است که باعث آلودگی محیط‌زیست می‌گردد. بنابراین جمع‌آوری و تصفیه اینگونه فاضلاب‌ها ضرورتی اجتناب ناپذیر است. بر اساس اصل پنجاهم قانون اساسی جمهوری اسلامی ایران "حفاظت از محیط زیست که نسل امروز و نسل‌های بعد باید از حیات اجتماعی رو به رشدی برخوردار باشند، وظیفه عمومی تلقی می‌گردد و از این رو هرگونه فعالیت‌های اقتصادی و غیره که با آلودگی محیط زیست و تخریب غیرقابل جبران آن ملازمه پیدا می‌کند ممنوع است".

تولید فاضلاب‌های صنعتی با ترکیبات متنوع شناخته و ناشناخته یکی از چالش‌های بزرگ زیست محیطی جوامع بشری است که سلامت جامعه را تهدید می‌کند. لذا شناخت دقیق آلاینده‌های صنایع مختلف و فرآیندهای تصفیه و اصول بهره برداری از آن‌ها امری مهم و شایان توجه است. از طرفی، روند رو به افزایش مصرف آب در جوامع بشری و کم آبی پهنه وسیعی از خشکی‌های کره زمین سبب شده است تا موضوع حفاظت از آب از یک دانش تخصصی محض، فراتر رفته و گستره مرزهای حقوقی، سیاسی، اجتماعی و اقتصادی را در نوردد و به یکی از چالش‌های مهم فرا روی بشر در قرن بیست و یکم تبدیل شود [۱]. کشور ما جزء مناطق کم آب دنیاست و میزان بارندگی سالانه، حدود یک چهارم معیار جهانی (۹۷۰ میلی‌متر در سال) است. از این رو بروز کم آبی و خشک سالی شدیداً مشهود است. بنابراین اگر تصفیه فاضلاب‌های صنعتی به روش صحیح و اصولی انجام گیرد، علاوه بر پیشگیری از آلودگی‌های زیست محیطی و کاهش بیماری‌ها، یک منبع ارزشمند آب محسوب می‌شود که می‌توان آن را جهت مصارف مختلف استفاده نمود [۲]. صنایع لبنی یکی از صنایع عمده مصرف کننده آب و بالطبع تولیدکننده فاضلاب هستند. فاضلاب لبنی حاوی ترکیبات آلی بوده که به علت داشتن ساختار شیمیایی حاوی حلقه‌های آروماتیکی در مقابل روش‌های حذف متداول، مقاوم بوده و از قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی کمی برخوردار می‌باشند. در صورتی که چنین فاضلاب‌های بدون تصفیه وارد محیط-زیست شوند، اکوسیستم آبی را به طور نامطلوبی تحت تأثیر قرار می‌دهند. بنابراین تصفیه و استفاده مجدد از پساب تولیدی اینگونه صنایع یکی از اولویت‌های زیست محیطی است [۶-۳].

مهم‌ترین اهداف از احداث سامانه‌های تصفیه فاضلاب، شامل حفظ بهداشت همگانی، حفاظت محیط‌زیست و جلوگیری از آلودگی منابع آب و استفاده مجدد از فاضلاب تصفیه شده در کشاورزی و صنعت می‌باشد. از سوی دیگر، به دلیل امکان گسترش بیماری‌های متعدد ناشی از آلودگی آب، ایجاب می‌کند تا به منظور حفظ سلامت جوامع و پیشگیری از بروز اختلال در چرخه آب، فاضلاب‌ها به نحو مناسب جمع آوری، تصفیه و به چرخه طبیعی آب بازگردانده شوند [۷].

در چند دهه اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته توانسته‌اند خود را به عنوان فرآیندی نوظهور در تصفیه آب و فاضلاب مطرح کنند. فرآیندهای مبتنی بر ازن (O_3) از جمله فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته هستند که از دیرباز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. طبیعت الکتروفیلی قوی ازن آن را قادر می‌سازد که با انواع گوناگون مواد آلی و گروه‌های معدنی واکنش دهد. اکثر واکنش‌های ازن بر اساس اکسیداسیون پیوندهای دوگانه کربن-کربن که به عنوان یک نوکلئوفیل عمل می‌کنند یا گروه‌هایی که دارای الکترون‌های اضافی هستند می‌باشد. خاصیت دو قطبی مولکول ازن موجب واکنش آن با پیوندهای غیراشباع شده و منجر به شکافت پیوند می‌شود. در فرآیند ازناسیون، ازن به دو طریق وارد واکنش می‌شود:

(۱) روش مستقیم، از طریق حمله ازن مولکولی

(۲) روش غیرمستقیم، از طریق رادیکال‌های هیدروکسیل ناشی از تجزیه ازن [۱۱-۸]. طراحی آزمایش، مجموعه‌ای از آزمایش‌ها می‌باشد که در آن با اعمال تغییراتی در متغیرهای ورودی می‌توان اثر آن‌ها را بر پاسخ خروجی مشاهده کرد.

به عبارت دیگر، طراحی آزمایش دانشی است که به کمک آن می‌توان اثرپذیری هر یک از عوامل مؤثر بر فرآیند را بر مشخصه‌های خروجی به شکل یک معادله بیان نمود. از اهداف طراحی آزمایش می‌توان به کاهش تعداد آزمایش‌ها، کاهش هزینه‌ها و تعیین متغیرهایی که بیش‌ترین تأثیر را در پاسخ دارند، اشاره نمود. حذف فاکتورهای غیرضروری، محاسبه درصد اهمیت هر متغیر، تعیین میزان خطا و تعیین شرایط بهینه از دیگر اهداف طراحی آزمایش می باشد. انواع روش‌های طراحی آزمایش را می‌توان به صورت یک فاکتور در یک زمان، چند فاکتور در یک زمان، طراحی فاکتوریل کامل و طراحی فاکتوریل جزئی تقسیم‌بندی نمود. طراحی آزمایش به روش تاگوچی و روش سطح پاسخ از جمله زیرمجموعه‌های طراحی فاکتوریل جزئی است. روش سطح پاسخ یا روش رویه پاسخ[1] (RSM) مجموعه‌ای از تکنیک-های آماری است که در بهینه‌سازی فرآیندهایی به کار می-رود که پاسخ مورد نظر، توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار دارد. شمای گرافیکی مدل ریاضی سبب تعریف واژه روش سطح پاسخ یا رویه پاسخ شده است. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها قابل برآورد هستند. روش سطح پاسخ کمکی مضاعف برای یافتن حالت بهینه فاکتورها و نشان‌دهنده چگونگی تأثیر فاکتورها بر نتایج آزمایش‌ها می‌باشد. در این روش، پاسخ به صورت یک رویه (سطح) یکپارچه ارائه می‌شود و از یک چند جمله‌ای درجه اول یا دوم برای مدل کردن پاسخ استفاده می‌گردد [۱۳-۱۲].

در تحقیق حاضر، تخریب آلاینده‌های موجود در پساب صنایع لبنی توسط فرآیند ازناسیون مورد بررسی قرار گرفت. به منظور کاهش وقت و هزینه‌ها و نیز یافتن تأثیرگذارترین متغیر بر فرآیند و نیز دستیابی به شرایط بهینه از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ بهره گرفته شد.

مواد و روش‌ها

پساب لبنی از تصفیه‌خانه فاضلاب صنعتی واقع در شهرستان پارس‌آباد استان اردبیل فراهم شد. نمونه پساب پس از جداسازی مواد جامد و چربی، از مخزن هموژنایزر جمع آوری شد و در دمای ۴ °C نگهداری شد. آزمایش‌ها در یک راکتور شیشه‌ای استوانه‌ای با ظرفیت یک لیتر انجام شد. گاز ازن از یک ژنراتور ازن‌ساز (مدل X200، باکو-آذربایجان) تولید شد. جهت تغذیه ازوناتور از گاز اکسیژن با خلوص بالا استفاده گردید. ازن تولید شده بوسیله رابط‌های تفلونی از طریق یک دیفیوزر متخلخل (سنگ هوا) قرار داده شده در ته راکتور، به درون راکتور وارد شد و امکان تماس بیش‌تر ازن با محلول را فراهم کرد. در هر آزمایش، مقدار ۲۰۰ mL پساب به درون راکتور اضافه شد و پس از تنظیم pH، دوزهای مختلف ازن برای مدت زمان مناسب در دمای ۲۵ °C به درون راکتور هدایت شد. نمونه‌برداری در فواصل زمانی مناسب انجام شد و نمونه به ویال مخصوص COD[2] اضافه شد و COD محلول با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج HACH-DR/890 مجهز به راکتور حرارتی HACH-DRB 200 تعیین شد. در هر آزمایش، میزان کاهش COD با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$COD_r\ (\%) = \left(1 - \frac{COD_t}{COD_0}\right) \times 100 \qquad (۱)$$

که در آن COD_0 و COD_t به ترتیب، میزان COD اولیه و نهایی با واحد $mg\ L^{-1}$ است.

نتایج و بحث

پس از انجام آزمایش‌های مقدماتی و یافتن مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فرآیند ازناسیون پساب لبنی، جهت کاهش وقت و هزینه‌ها و نیز یافتن آثار اصلی و متقابل متغیرهای مستقل تأثیرگذار بر میزان پاسخ (کاهش COD) از طراحی آزمایش به روش RSM به کمک نرم افزار Design-Expert نسخه ۱۱ بهره برده شد. با توجه به تعداد متغیرهای مورد مطالعه (سه متغیر تأثیرگذار شامل: دوز ازن، pH اولیه و مدت زمان) و

[1] Response Surface Methodology

[2] Chemical Oxygen Demand

سطوح متغیرها (۳ سطح برای هر متغیر) از طراحی به روش جعبه بنکن[3] (BBD) بر پایه RSM استفاده شد و تعداد ۱۷ آزمایش پیشنهاد شد که در جدول (۱) سطوح و محدوده متغیرهای مورد مطالعه خلاصه شده است.

جدول ۱- متغیرها و محدوده آن‌ها در طراحی آزمایش‌ها به روش RSM

متغیر	سطح و محدوده متغیرها		
	−۱	۰	+۱
A: دوز ازن ($mg\ min^{-1}$)	۵	۷	۹
B: pH اولیه	۳	۷	۱۱
C: مدت زمان (min)	۱۰	۲۰	۳۰

جدول ۲- آزمایش‌های طراحی شده به همراه نتایج تجربی و تئوری

آزمایش	مقادیر متغیرهای عملیاتی				میزان کاهش COD (%)
	A: Ozone dose ($mg\ min^{-1}$)	B: Initial pH	D: Time (min)	تجربی	تئوری
۱	۷	۳	۱۰	۵۱/۹۴	۵۰/۹۳
۲	۹	۷	۱۰	۲۵/۹۵	۲۵/۶۵
۳	۵	۷	۱۰	۴۲/۷۲	۴۳/۵۷
۴	۹	۷	۳۰	۵۷/۲۷	۵۶/۴۲
۵	۷	۷	۲۰	۴۷/۱۹	۴۶/۷۷
۶	۷	۷	۲۰	۴۷/۳۰	۴۶/۷۷
۷	۷	۷	۲۰	۴۶/۱۶	۴۶/۷۷
۸	۷	۷	۲۰	۴۶/۶۱	۴۶/۷۷
۹	۷	۱۱	۱۰	۴۰/۱۱	۴۰/۵۷
۱۰	۹	۱۱	۲۰	۳۴/۰۳	۳۶/۸۷
۱۱	۷	۱۱	۳۰	۴۵/۶۹	۴۶/۷۰
۱۲	۵	۱۱	۲۰	۲۸/۵۱	۲۷/۷۰
۱۳	۷	۷	۲۰	۴۶/۶۱	۴۷/۷۷
۱۴	۷	۳	۳۰	۵۶/۸۰	۵۶/۳۴
۱۵	۵	۳	۲۰	۳۶/۶۴	۲۴/۳۴
۱۶	۵	۷	۳۰	۲۴/۰۴	۲۴/۳۴
۱۷	۹	۳	۲۰	۴۲/۹۶	۴۴/۲۷

پس از وارد کردن نتایج حاصل از آزمایش‌ها (نتایج تجربی) در نرم‌افزار، نتایج پیش‌بینی شده (تئوری) توسط نرم‌افزار ارائه شد. آزمایش‌های طراحی شده به همراه نتایج تجربی و تئوری در جدول (۲) خلاصه شده است.

همان‌طور که از مقایسه نتایج تجربی و تئوری مشخص است، در هر آزمایش، مقدار تجربی و تئوری بسیار به هم نزدیک است که حاکی از قدرت بالای مدل ارائه شده است. پس از استخراج نتایج حاصل از انجام آزمایش‌ها، امکان ارائه یک مدل ریاضی مناسب بین متغیرهای مستقل دوز ازن (A) pH اولیه (B)، و مدت زمان(C) و متغیر وابسته (میزان کاهش COD) مورد مطالعه قرار گرفت. مدلی که داده‌ها از لحاظ آماری در آن محاسبه شده‌اند، معادله ریاضی چند جمله‌ای مرتبه دوم[4] برحسب مقادیر کدبندی شده است:

$$COD=46.77+3.54A-5.00B+2.89C-0.20AB+12.50AC+0.18BC-11.19A^2-0.050B^2+1.91C^2 \quad (۲)$$

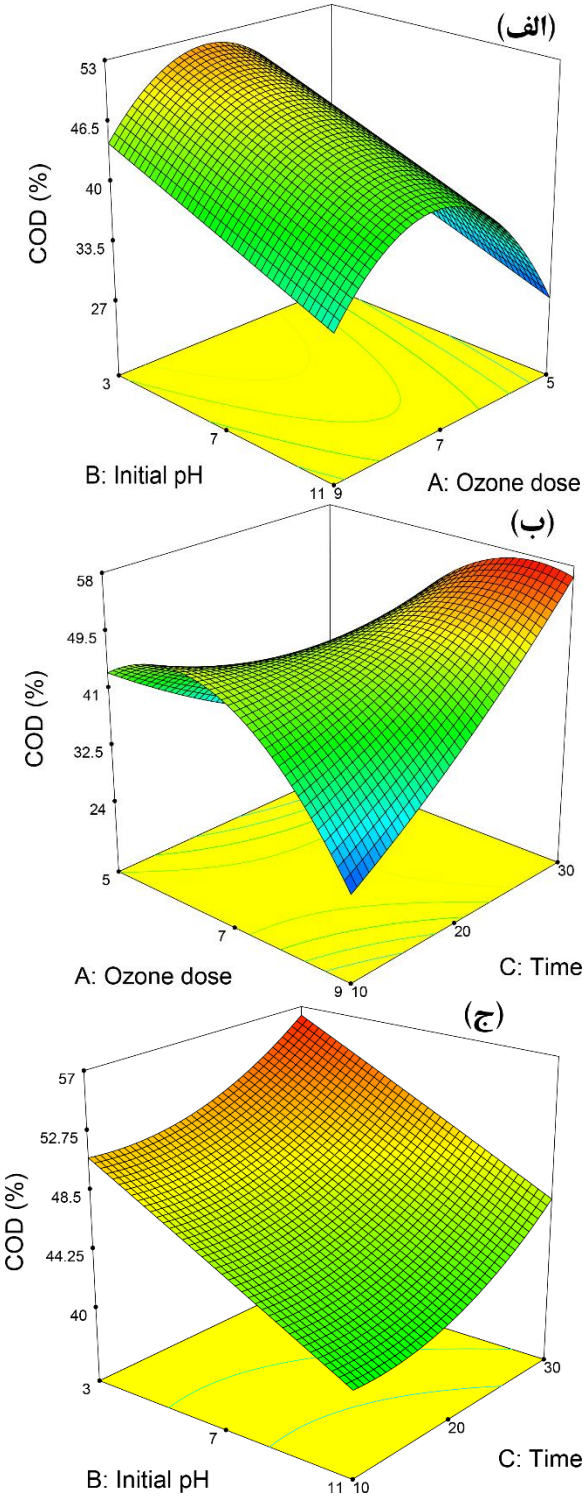
برای اطمینان از صحت مدل ارائه شده، از تجزیه و تحلیل واریانس استفاده شد.

بر این اساس، ارزش F مدل برابر ۱۴۰/۲۱ و ارزش p مدل کم‌تر از ۰/۰۰۰۱ بود که دلالت بر معنی‌دار بودن مدل است که نزدیکی مقادیر تجربی و تئوری در جدول (۲) نیز دلیل بر آن است.

همچنین معلوم شد که مقدار ضریب همبستگی (R^2) مدل برابر ۰/۹۹ بود که حاکی از صحت مدل ارائه شده است. پس از مطالعات آماری و تأیید دقت و صحت مدل پیشنهاد شده، از نمودارهای سه بعدی (سطوح پاسخ) برای ارزیابی تأثیر متغیرهای مستقل (متغیرهای عملیاتی) بر میزان پاسخ (کاهش میزان COD پساب لبنی) استفاده شد.

[3] Box-Behnken design (BBD)

[4] Second-order polynomial model



شکل ۱: نمودار سه‌بعدی برهم‌کنش (الف) دوز ازن و pH اولیه، (ب) دوز ازن و زمان و (ج) pH اولیه و زمان

مطابق شکل (۱) اثر متقابل بین متغیرهای عملیاتی کاملاً مشهود است. با توجه به نمودارهای سه بعدی، افزایش دوز ازن تا مقدار $7\ mg\ min^{-1}$ شرایط را برای کاهش میزان COD پساب فراهم می‌کند، این در حالی است که افزایش بیش‌تر دوز ازن، تأثیر منفی بر روند ازناسیون پساب لبنی دارد. در حقیقت، در فرآیندهای ازناسیون، همواره مقدار بهینه‌ای برای مقدار ازن ورودی وجود دارد که کاهش یا افزایش از مقدار بهینه منجر به کاهش راندمان فرآیند می‌شود [۱۷-۱۴]. همچنین از شکل (۱) مشخص است که با افزایش مدت زمان فرآیند ازناسیون و در محیط‌های اسیدی، بالاترین راندمان کاهش COD حاصل می‌شود.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، طبیعت الکتروفیلی قوی ازن آن را قادر می‌سازد که با انواع گوناگون مواد آلی و گروه‌های معدنی واکنش دهد. اکثر واکنش‌های ازن بر اساس اکسیداسیون پیوندهای دوگانه کربن-کربن که به عنوان یک نوکلئوفیل عمل می‌کنند یا گروه‌هایی که دارای الکترون‌های اضافی هستند می‌باشد. خاصیت دو قطبی مولکول ازن موجب واکنش آن با پیوندهای غیراشباع شده و منجر به شکافت پیوند می‌شود. در فرآیند ازناسیون، ازن به دو طریق وارد واکنش می‌شود:

۱- روش مستقیم، از طریق حمله ازن مولکولی

۲- روش غیرمستقیم، از طریق رادیکال‌های هیدروکسیل ناشی از تجزیه ازن [۱۱-۸]. در pH کم‌تر از ۶ (محیط‌های اسیدی)، مولکول ازن مستقیماً به مواد آلی حمله می‌کند و چون یک عامل الکتروفیل است؛ به‌ویژه در برابر ترکیبات آلی آروماتیکی فعالیت زیادی نشان می‌دهد. در pH بالاتر از ۶ (محیط‌های خنثی و قلیایی) ازن، طی فرآیند پیچیده‌ای تجزیه شده و محصولات مختلف مانند اکسیژن و رادیکال هیدروکسیل بوجود می‌آورد.

رادیکال هیدروکسیل بسیار فعال بوده و پتانسیل اکسیداسیون بیش‌تری از مولکول ازن دارد (۲/۸ ولت در مقایسه با ۲/۰۷ ولت) اما نیمه عمر آن بسیار کوتاه (میکرو ثانیه) است [۲۰-۱۸]. با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق، چنین به نظر می‌رسد که در فرآیند ازناسیون پساب لبنی، دلیل اصلی کاهش

COD مربوط به حمله مستقیم ازن به ترکیبات آلی موجود در پساب لبنی و تخریب سریع چنین ترکیباتی است.

با توجه به این که از جمله اهداف اصلی در طراحی آزمایش، دستیابی به شرایط بهینه است، لذا شرایط بهینه پیشنهاد شده توسط نرم افزار (مقدار راندمان بهینه ۵۷/۳۸ ٪ در شرایط دوز ازن برابر $mg\ min^{-1}$ ۷/۹۹، pH اولیه برابر ۳/۲۳ و مدت زمان فرآیند برابر ۲۶/۷۱ دقیقه) به طور تجربی در آزمایشگاه با مقادیر دوز ازن برابر $mg\ min^{-1}$ ۸، pH اولیه برابر ۳ و مدت زمان فرآیند برابر ۲۷ دقیقه انجام شد و به این ترتیب مقدار کاهش COD پساب در شرایط تجربی بهینه برابر ۵۵/۹۵ ٪ حاصل شد که نزدیکی راندمان تئوری و تجربی در شرایط بهینه، تأکیدی دوباره بر صحت و مدل ارائه شده است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، پساب لبنی از تصفیه‌خانه فاضلاب صنعتی واقع در شهرستان پارس‌آباد استان اردبیل فراهم شد. نمونه پساب پس از جداسازی مواد جامد و چربی، از مخزن هموژنایزر جمع آوری شد و در دمای ۴ °C نگهداری شد. آزمایش‌ها در یک راکتور شیشه‌ای استوانه‌ای با ظرفیت یک لیتر انجام شد. پس از انجام آزمایش‌های مقدماتی و یافتن مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فرآیند ازناسیون پساب لبنی، جهت کاهش وقت و هزینه‌ها و نیز یافتن آثار اصلی و متقابل متغیرهای مستقل تأثیرگذار بر میزان پاسخ (کاهش COD) از طراحی آزمایش به روش جعبه بنکن برپایه RSM بهره برده شد. نقش سه متغیر تأثیرگذار شامل: دوز ازن، pH اولیه و مدت زمان بر راندمان فرآیند ازناسیون بررسی شد.

بر اساس نتایج معلوم شد افزایش دوز ازن تا مقدار $mg\ min^{-1}$ ۷ شرایط را برای کاهش میزان COD پساب فراهم می‌کند، این در حالی است که افزایش بیش‌تر دوز ازن، تأثیر منفی بر روند ازناسیون پساب لبنی دارد.

همچنین مشخص شد که با افزایش مدت زمان فرآیند ازناسیون و در محیط‌های اسیدی بالاترین راندمان کاهش COD حاصل می‌شود. انجام آزمایش در شرایط بهینه نشان داد که فرآیند ازناسیون قادر است بیش از نیمی از COD پساب را در مدت زمان کوتاهی کاهش دهد.

سپاسگزاری

نویسندگان، مراتب قدرانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز و واحد اهر به جهت فراهم نمودن امکانات علمی و آزمایشگاهی اعلام می‌نمایند.

منابع

[۱] جمالی، ع.، دیندارلو، ح.، کاوس.، ۱۳۹۳، تصفیه فاضلاب‌های صنعتی. دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی هرمزگان.

[۲] دانشور، ن.، ۱۳۸۸، شیمی تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، تبریز: انتشارات عمیدی، چاپ اول.

[3] Murcia, J.J., Hernández-Laverde, M., Rojas, H., Muñoz, E., Navío, J.A., Hidalgo, M.C., 2018, Study of the effectiveness of the flocculation-photocatalysis in the treatment of wastewater coming from dairy industries, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 358, 256–264.

[4] Barakat, M.A., Anjum, M., Kumar, R., Alafif, Z.O., Oves, M., Ansari, M.O., 2020, Design of ternary $Ni(OH)_2$/graphene oxide/TiO_2 nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of organic, microbial contaminants, and aerobic digestion of dairy wastewater, J. Clean. Prod. 258, 120588.

[5] Ruchi, S., Aradhana, G., Kriti, S., 2013, Waste water management in dairy industry: Pollution abatement and preventive attitudes, Challenges Oppor. Technol. Innov. India (COTII), India.

[6] Su, J.-C., Wang, Y.-L., Su, J.-J., 2019, Photocatalytic oxidation of dairy effluent with UV lamp or UV light-emitting diode module and biological treatment processes, Int. J. Environ. Sci. Technol. 16, 1047–1056.

[7] Palma, C., Carvajal, A., Vásquez, C., Contreras, E., 2011, Wastewater treatment for removal of recalcitrant compounds: a hybrid process for decolorization and biodegradation of dyes. Chinese Journal of Chemical Engineering, 19, 621-625.

[8] Litter, M.I., Quici, N., 2010, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, Recent Pat. Eng., 4, 217-241.

[9] Zhu, T., jia, Y., Sadana, A., Wang, S.Y., 2009, Numerical Modeling of Ozonation of Organic Chemicals in Sueface Water, World Environmental and Water Resources Congress.

[10] He, Y., Wang, X., Xu, J., Yan, J., Ge, Q., Gu, X., Jian, L., 2013, Application of integrated ozone biological aerated filters and membrane filtration in water reuse of textile effluents, Bioresour. Technol. 133, 150–157.

[11] Varga, L., Szigeti, J., 2016, Use of ozone in the dairy industry: A review, Int. J. Dairy Technol. 69 (2016) 157–168.

[12] Bezerraa, M.A., Santelli, R.E., Oliveiraa, E.P., Villar, L.S., Escaleira, L.A.L., 2008, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, Talanta 76, 965–977.

[13] Kaya, Y., Gönder, Z.B., Vergili, I., Ongen, A., 2019, Application of experimental design method for advanced treatment of dairy wastewater by ozonation, Environ. Prog. Sustain. Energy. 38 , e13025.

[14] Nasseh, N., Arghavan, F.S., Rodriguez-Couto, S., Panahi, A.H., Esmati, M., A-Musawi, T.J., 2020, Preparation of activated carbon@ ZnO composite and its application as a novel catalyst in catalytic ozonation process for metronidazole degradation, Adv. Powder Technol. 31, 875–885.

[15] Moussavi, G., Mahmoudi, M., 2009, Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals, Chem. Eng. J. 152, 1–7.

[16] Wang, Q., Yang, Z., Chai, B., Cheng, S., Lu, X., Bai, X., 2016, Heterogeneous catalytic ozonation of natural organic matter with goethite, cerium oxide and magnesium oxide, RSC Adv. 6, 14730–14740.
[17] Wang, B., Xiong, X., Ren, H., Huang, Z., 2017, Preparation of MgO nanocrystals and catalytic mechanism on phenol ozonation, Rsc Adv. 7, 43464–43473.
[18] Benitez, F.J., Beltran, F.J., Acero, J.L., Rubio, F.J., 2000, Rate constants for the reactions of ozone with chlorophenols in aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials B, 79, 271-285.
[19] Lee, J.-E., Jin, B.-S., Cho, S.-H., Han, S.-H., Joo, O.-S., Jung, K.-D., 2005, Catalytic ozonation of humic acids with Fe/MgO, Korean J. Chem. Eng. 22, 536–540.
[20] Lu, J., Sun, Q., Wu, J., Zhu, G., 2020, Enhanced ozonation of antibiotics using magnetic $Mg(OH)_2$ nanoparticles made through magnesium recovery from discarded bischofite, Chemosphere. 238, 124694.