

## COD removal and decolorization efficacy of ozonation process in spiral high pressure super mixing reactor for treatment of alcohol distilleries wastewater

Ahmadreza Yazdanbakhsh<sup>1,2\*</sup> , Akbar Eslami<sup>3,2</sup> , Mehrnoosh Abtahi<sup>4,5</sup> ,  
Mohammad Danandeh oskouie<sup>6</sup> 

1- Professor, Workplace Health Promotion Research Center, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Professor, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Professor, Environmental and Occupational Hazards Control Research Center, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4- Assistance Professor, Workplace Health Promotion Research Center, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

5- Assistance Professor, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

6- MSc, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

---

### Abstract

**Background and Aims:** Alcohol distillery wastewater is a highly polluted wastewater which its treatment poses a special problem. In this work, the efficiency of ozonation process exploited in a spiral high pressure super mixing reactor was studied for COD removal and decolorization of alcohol distilleries wastewater. The results was also compared with a conventional reactor.

**Materials and Methods:** The present laboratory-scale research was done on real effluent from anaerobic wastewater treatment unit of alcohol wastewater. Experiments were conducted in a pressurized spiral super mixing reactor equipped with static mixers and also in a control conventional reactor with the same volume. The process performance criteria, such as COD, BOD and color, were determined according to standards methods for water and wastewater examination.

**Results:** The pressurized spiral super mixing reactor showed high efficiency in removing pollutants and reducing ozone consumption as compared to conventional reactor. Typically, during 30 min, and pH =5.3, the COD removal efficiency in the pressurized spiral super mixing reactor was 4.8 times higher than that of conventional reactor. According to the results, the efficacy of ozonation process increased by changing the pH from acidic to alkaline. Generally, the respective highest removal efficiency of COD and color was obtained at pH=11 and pH=5.3 in both reactors at their maximum retention time. Also the biodegradability of wastewater (BOD/COD) was enhanced in both reactors following ozonation process.

**Conclusion:** The pressurized spiral super mixing reactor performance in reducing ozone consumption highlights the potential applicability of this reactor for wastewater treatment of alcohol industry. The reactor can be used as pre-treatment or post treatment processes for the appropriate treatment of industrial wastewater.

**Keywords:** Ozone, Alcohol industry, Pressurized spiral super mixing reactor, Colour, COD

**Please Cite this article as:** Yazdanbakhsh A, Eslami A, Abtahi M, Danandeh oskouie M. COD removal and decolorization efficacy of ozonation process in spiral high pressure super mixing reactor for treatment of alcohol distilleries wastewater. Journal of Health in the Field. 2019; 7(3):29-39.

**\*Corresponding Author:** School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

**Email:** yazdanbakhsh@sbmu.ac.ir

**DOI:** <https://doi.org/10.22037/jhf.v7i3.2774>

**Received:** 10 November 2019

**Accepted:** 29 January 2020

## کارایی فرایند ازن زنی در راکتور مارپیچی با اختلاط بالا جهت حذف COD و رنگ از فاضلاب صنعت الکل سازی

احمدرضا یزدانبخش<sup>۱\*</sup> ID، اکبر اسلامی<sup>۲</sup> ID، مهرنوش ابطحی<sup>۳</sup> ID، محمد داننده اسکویی<sup>۴</sup> ID

- ۱- استاد، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت محیط کار، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۲- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۳- استاد، مرکز تحقیقات کنترل عوامل زیان آور محیط و کار، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۴- استادیار، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت محیط کار، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۵- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
- ۶- کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

### چکیده

**زمینه و اهداف:** فاضلاب صنعت الکل سازی دارای آلودگی بسیار بالا و تصفیه آن مشکل می باشد. در این تحقیق کارایی فرایند ازن زنی در راکتور مارپیچ و تحت فشار و اختلاط بالا با استفاده از استاتیک میکسر و مقایسه کارایی آن با راکتور متداول ازن زنی به منظور تصفیه فاضلاب صنعت الکل سازی مورد بررسی قرار گرفته است.

**مواد و روش ها:** این تحقیق بر روی پساب خروجی از واحد تصفیه بی هوازی فاضلاب واقعی حاصل از کارخانه الکل سازی در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) و رنگ، آلاینده های مورد بررسی بودند.

**یافته ها:** نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که راکتور مارپیچی با اختلاط بالا در شرایط کاملاً مشابه نسبت به راکتور متداول، کارایی بیشتری در حذف آلاینده ها و کاهش مصرف میزان ازن دارد. به طوری که در زمان ماند ۳۰ دقیقه و pH برابر ۵/۳ راندمان حذف COD در راکتور مارپیچی با اختلاط بالا، ۴/۸ برابر راکتور متداول بود. بیشترین راندمان حذف برای شاخص COD در هر دو راکتور مارپیچی با اختلاط بالا و معمول در حداکثر زمان ماند فرایند در pH برابر ۱۱ و برای رنگ در حداکثر زمان ماند فرایند در pH برابر ۵/۳ حاصل شد. همچنین نتایج نشان دهنده افزایش نسبت BOD/COD در هر دو راکتور در اثر فرایند ازن زنی بود.

**نتیجه گیری:** کارایی راکتور مارپیچی با اختلاط بالا با استفاده از استاتیک میکسر، نشانگر قابلیت کاربرد این راکتور برای تصفیه فاضلاب صنعت الکل سازی می باشد. همچنین می توان این راکتور را به عنوان پیش تصفیه و یا تصفیه پیشرفته فرایندهای بیولوژیکی جهت تصفیه بسیاری از فاضلاب های صنعتی مورد استفاده قرار داد.

**کلیدواژه ها:** ازن، صنعت الکل سازی، راکتور تحت فشار و اختلاط بالا، رنگ، COD

\*نویسنده مسئول: ایران، تهران، اوین، بلوار دانشجو، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت و ایمنی.

Email: yazdanbakhsh@sbmu.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۰۸/۱۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۱۱/۰۹

## مقدمه

فاضلاب‌های صنعتی یکی از مهمترین منابع آلاینده می‌باشند که با توجه به نوع فاضلاب و مواد آلاینده موجود در آن‌ها می‌توانند باعث ایجاد آلودگی در محیط زیست شوند [۱]. پساب واحدهای تولید الکل از ملاس، ویناس نامیده می‌شود. یک کارخانه تولید اتانول، روزانه با تولید ۱۰۰ مترمکعب اتانول، ۱۳۰۰ مترمکعب ویناس تولید می‌کند که این عدد معادل تولید ۱۳ لیتر ویناس به ازای تولید هر لیتر اتانول می‌باشد. این پساب به دلیل داشتن BOD و COD بالا که به ترتیب بین ۳۰ تا ۶۰ هزار و ۸۰ تا ۱۰۰ هزار میلی‌گرم در لیتر می‌باشد، به‌عنوان یکی از مشکل‌ترین پساب‌های صنعتی به‌لحاظ تصفیه مطرح می‌باشد. از طرف دیگر وجود مواد سمی نظیر ترکیبات آروماتیک بخصوص فنل‌ها، pH پایین و بوی شدید بر مشکلات تصفیه این پساب‌ها افزوده است. ملاس همچنین شامل ۲ درصد رنگ دانه قهوه‌ای تیره به نام ملانوییدین است که به ویناس رنگ می‌دهد.

ملانوییدین باعث ایجاد رنگ قهوه‌ای در ملاس می‌گردد که بعد از تخمیر الکلی در ویناس باقی مانده و باعث آلودگی می‌شود [۲]. فرایندهای توام هوازی - بی‌هوازی تنها ۶ تا ۷ درصد ملانوییدین را حذف می‌کند و پساب حاصل از تصفیه بیولوژیکی همچنان قهوه‌ای رنگ باقی می‌ماند. با توجه به رنگ قهوه‌ای پایدار که حذف آن از دیگر مشکلات تصفیه پساب این واحدها است، مسئله تصفیه پساب واحدهای تولید الکل را همواره به عنوان یک معضل جهانی مطرح کرده است [۳-۷].

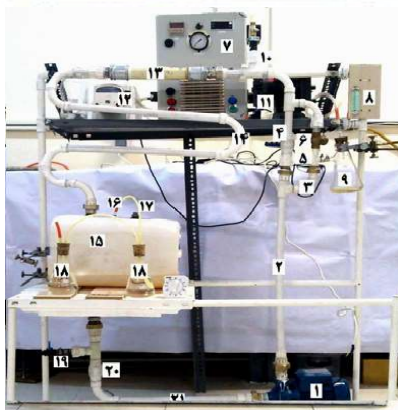
روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی مختلفی برای تصفیه این پساب پیشنهاد شده است. روش‌های فیزیکوشیمیایی بر اساس جذب سطحی، تبادل یون، فرایند فیلتراسیون غشایی، انعقاد/ترسیب و اکسیداسیون شیمیایی استوار است. روش‌های بیولوژیکی بی‌هوازی در مقایسه با روش‌های هوازی مقرون به صرفه بوده و در سال‌های اخیر توسعه زیادی یافته‌اند. در حال حاضر راکتور UASB از راکتورهای بسیار متداول است که بیشترین استفاده را در تصفیه بی‌هوازی پساب‌های صنعتی دارا می‌باشد [۶-۸].

از آنجایی که بار آلودگی فاضلاب صنعت الکل‌سازی بسیار بالا می‌باشد؛ لذا پساب خروجی سیستم‌های بی‌هوازی از جمله UASB هنوز در حد استانداردهای تخلیه پساب نمی‌باشند، لذا بایستی تلفیقی از روش‌های تصفیه را در این نوع فاضلاب‌ها بکار برد. از جمله روش‌های تلفیقی تصفیه فاضلاب‌های صنعتی، سیستم تصفیه فاضلاب بیولوژیکی - اکسیداسیون شیمیایی می‌باشد. در میان فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی، ازن زنی یکی از روش‌هایی است که نتایج بهتری را در اکسیداسیون آلاینده‌های مقاوم به تجزیه از خود نشان می‌دهد [۹]. ازن، ترکیبات آلی را به وسیله اکسیداسیون مستقیم، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل یا ترکیبی از این دو فرایند اکسید می‌نماید. تا به حال از ازن به‌تنهایی یا همراه با ترکیبات دیگر به‌منظور پیش‌تصفیه یا تصفیه نهایی آلاینده‌های موجود از فاضلاب‌های صنعتی از جمله فاضلاب صنعت الکل‌سازی استفاده شده است [۱۰-۱۳]. برای افزایش راندمان فرایند ازن زنی و کاهش هزینه‌های تصفیه، محققین راه‌کارهای متفاوتی را مورد بررسی قرار داده‌اند. نحوه اختلاط و تزریق ازن به فاضلاب، کاربرد ازن همراه با اکسیدکننده‌های دیگر مانند پراکسید هیدروژن و UV، استفاده از فرایند کاتالستی و فتوکاتالستی ازن از جمله روش‌های مورد استفاده در این زمینه می‌باشد [۱۴، ۱۶، ۴]. همچنین امروزه استفاده از روش‌هایی مانند کاربرد استاتیک میکسر که باعث اختلاط مؤثر و تماس بیشتر ماده اکسیدکننده در فاضلاب گردد، به عنوان یک روش نسبتاً ساده و ارزان در بالا بردن کارایی فرایندهای تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است [۱۷-۱۵]. هدف این تحقیق بررسی کارایی فرایند ازن زنی با استفاده از یک راکتور مارپیچ و ایجاد اختلاط بالا با کمک سیستم استاتیک میکسر برای تصفیه واقعی فاضلاب صنعت الکل‌سازی بود.

## مواد و روش‌ها

این تحقیق بر روی پساب خروجی از واحد بی‌هوازی یک کارخانه الکل‌سازی در مقیاس آزمایشگاهی در راکتور متداول ازن زنی به عنوان شاهد و راکتور مارپیچی تحت فشار و اختلاط بسیار بالا انجام گرفت.

سدیم، سولفات نقره، سولفات جیوه، فرسولفات آمونیوم و یدید پتاسیم ساخت شرکت مرک و سیگما آلد ریچ بود. تجهیزات مهم آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق شامل اسپکتروفوتومتر مدل DR5000، دستگاه هضم و تقطیر FIAC، pH متر Corning، ترازو Sartorius، دستگاه سنجش BOD مانومتریک شرکت WTW استفاده شد.



شکل ۱- راکتورهای مورد استفاده در تحقیق

اجزاء راکتور متداول شکل بالا: ۱- ازن ژنراتور ۲- راکتور ۳- دیفیوزر ۴- محل خروج گاز اضافه ۵- پمپ پرستالتیک ۶- شیر نمونه برداری ۷- محلول KI اجزاء راکتور با فشار و اختلاط بالا شکل پایین: ۱- پمپ گردش جریان ۲- خط اصلی رانش پمپ ۳- خط کنارگذر ۴- شیر تنظیم جریان ۵- ونتوری ۶- شیر یکطرفه ۷- ازن ژنراتور ۸- دبی سنج ازن ۹- تله آبگیر ۱۰- لوله ماریچ ۱۱- دوزینگ پمپ ۱۲- پمپ پرستالتیک ۱۳- استاتیک میکسر ۱۴- راکتور ماریچ تحت فشار ۱۵- مخزن جدا سازی گاز ۱۶- محل خروج گاز اضافه ۱۷- محل ورود فاضلاب ۱۸- محلول KI ۱۹- شیر نمونه برداری ۲۰- شیر تنظیم جریان ۲۱- خط اصلی مکش پمپ

Figure 1- Reactors used in research

Main suction line of pump-Common Reactor components(up):  
1- Ozone generator 2- Reactor 3- Diffuser 4- Excess gas outlet  
5- Peristaltic pump 6- Sampling valve 7- KI solution  
Spiral High Pressure Super Mixing Reactor components(down):  
1- Flow circulation pump 2- Main pump drift main line 3- Bypass Line 4- Flow adjustment valve 5- Venturi 6- Oneway valve 7-Ozone generator 8-Ozone flow meter 9-Water traps 10- Spiral pipe 11- Dosing pump 12- Peristaltic pump 13-Static mixer 14-Pressure spiral reactor 15-Gas separation tank 16- Excess gas exit 17-Wastewater inlet 18-KI solution 19- Sampling valve 20- Flow control valves 21

### تهیه پساب برای انجام آزمایشها

پساب مورد استفاده در این تحقیق از یک صنعت بزرگ الکل سازی مستقر در اطراف تهران تهیه شد. پساب مورد نظر از خروجی واحد تصفیه بیولوژیکی بی‌هوازی این کارخانه به صورت نمونه برداری مرکب ۲۴ ساعته برداشت می‌شد و به آزمایشگاه منتقل می‌گردید. نمونه تا زمان آزمایشها در یخچال با دمای ۲ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. مشخصه‌های اولیه فاضلاب مطابق با روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب اندازه‌گیری شد [۱۸]. لازم به ذکر است که رنگ نمونه مورد مطالعه در طول موج حداکثر جذب (۴۷۴ نانومتر) اندازه‌گیری شد.

### مشخصات راکتورها و نحوه بهره برداری

راکتور ازن زنی متداول و راکتور ماریچ تحت فشار و اختلاط بالا در مقیاس آزمایشگاهی طراحی و ساخته شد. شکل ۱ به ترتیب این راکتورها را نشان می‌دهد. در این تحقیق از یک ازن ژنراتور با ظرفیت تولید ازن حداکثر تا ۵ گرم در ساعت استفاده شد. راکتور متداول ازن زنی شامل استوانه‌ای از جنس پلکسی گلاس به حجم ۷ لیتر بود که ازن توسط دو عدد دیفیوزر سنگی از کف به راکتور تزریق می‌شد. عمل اختلاط در آن تنها توسط اختلاط ناشی از دمش ازن درون فاضلاب صورت می‌پذیرفت. راکتور بصورت سر پوشیده بوده و محفظه‌هایی دردار به منظور ورود فاضلاب خام، خروج گاز ازن مازاد و شیرهای نمونه برداری که بر روی آن تعبیه شده بود. بخش‌های مختلف راکتور ماریچ تحت فشار و اختلاط بسیار بالا در شکل ۱ سمت راست مشاهده می‌شود. در این راکتور به منظور افزایش راندمان انتقال جرم، افزایش اختلاط و در نهایت کاهش میزان ازن خروجی از سیستم از ونتوری به منظور تزریق ازن استفاده شد. همچنین به منظور افزایش اختلاط بین فاضلاب و ازن تزریقی از استاتیک میکسر ساخت شرکت نوریتاکه ژاپن استفاده شد.

### مواد شیمیایی، تجهیزات آزمایشگاهی

مهم‌ترین مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق شامل اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم، دی‌کرومات پتاسیم، تیوسولفات

## آزمایش‌های فرایند

افزایش نشان می‌دهد. شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب نمودارهای حذف COD و رنگ در راکتور با فشار و اختلاط بالا را نسبت به راکتور متداول نشان می‌دهد. بالاترین میزان حذف COD در زمان ۳۰ دقیقه و در pH برابر ۵/۳ و بالاترین میزان حذف رنگ در زمان ۳۰ دقیقه و در pH برابر ۸ اتفاق افتاده است.

جدول ۱- میانگین مشخصات اولیه حاصل از آنالیز پساب خروجی

سیستم بی‌هوازی کارخانه الکل‌سازی

Table 1- Average characteristics of anaerobic unit effluent of alcohol factory wastewater treatment plant

| پارامتر                                       | مقادیر اندازه‌گیری شده |
|---|------------------------|
| pH  | ۵/۳±۰/۷                |
| اکسیژن موردنیاز شیمیایی (میلی‌گرم بر لیتر)    | ۸۰۰۰±۱۳۵               |
| اکسیژن موردنیاز بیوشیمیایی (میلی‌گرم بر لیتر) | ۳۲۰۰±۷۰                |
| رنگ   | قهوه‌ای تیره           |

در این تحقیق، تاثیر متغیرهای زمان واکنش، pH و میزان ازن مصرف شده در حذف COD و رنگ در هر کدام از راکتورها بررسی و مورد مقایسه قرار گرفت. همچنین نسبت BOD/COD به عنوان شاخص تجزیه پذیری فاضلاب در شرایط بهینه تعیین گردید. برای آنالیز پارامترهای pH، رنگ، COD، BOD و اندازه‌گیری ازن از روش‌های مندرج در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب استفاده گردید [۱۸]. در هر مرحله از آزمایش، ۴ لیتر از فاضلاب پس از تنظیم pH (۵/۳، ۸ و ۱۱) به راکتور وارد می‌شد و فرایند ازن زنی در هر کدام از راکتورها انجام می‌گرفت. پس از سپری شدن زمان معین (۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) در هر مرحله از شیر نمونه‌برداری، نمونه‌گیری انجام گرفته و آزمایشات اکسیژن مورد نیاز شیمیایی و رنگ انجام شد. بعد از هر مرحله از آزمایشات راکتور با آب شسته و نمونه دیگری را وارد راکتور کرده و فرایند ازن زنی بر روی آن صورت می‌گرفت.

## یافته‌ها

## نتایج حاصل از بررسی مشخصات فاضلاب خام

نتایج حاصل از بررسی مشخصات فاضلاب خروجی از سیستم بی‌هوازی کارخانه الکل‌سازی در جدول ۱ ارائه شده است. همان‌گونه که از نتایج جداول مشخص است فاضلاب خروجی از سیستم‌های بی‌هوازی هنوز دارای COD و BOD با غلظت بالا و همچنین دارای رنگ شدید می‌باشد. روی فاضلاب مذکور آزمایش‌های ازن زنی انجام گرفت.

## نتایج حاصل از تاثیر تغییر pH و زمان واکنش بر کارایی

## حذف COD

نتایج مربوط به تاثیر pH بر راندمان حذف COD و حذف رنگ توسط ازن زنی در راکتور معمول و راکتور مارپیچی تحت فشار اختلاط به ترتیب در جداول ۲ و ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که از نتایج مشخص است با افزایش زمان ماند و pH، درصد حذف COD در هر دو راکتور افزایش می‌یابد، در صورتی که راندمان حذف رنگ در pH پایین با افزایش زمان ماند

## نتایج حاصل از تاثیر تغییر pH و زمان واکنش بر کارایی حذف رنگ

شکل ۳ تاثیر pH و زمان واکنش را بر کارایی حذف رنگ توسط فرایند ازن زنی در راکتور مارپیچی تحت فشار اختلاط بسیار بالا و راکتور متداول نشان می‌دهد.

## نتایج میزان ازن مصرفی

شکل‌های ۴ و ۵، تاثیر pH و زمان واکنش را در میزان حذف COD به ازای یک میلی‌گرم ازن تزریق شده به فاضلاب در راکتور مارپیچی تحت فشار و اختلاط بالا و راکتور متداول نشان می‌دهد.

## تاثیر ازن زنی در هر دو راکتور در قابلیت تجزیه بیولوژیکی فاضلاب

شکل ۶ به ترتیب تاثیر فرایند ازن زنی توسط راکتور مارپیچی تحت فشار اختلاط بسیار بالا و راکتور متداول در تغییر قابلیت تجزیه بیولوژیکی فاضلاب الکل‌سازی در pH=5.3 را نشان می‌دهد. شکل ۷ نشان‌دهنده مقایسه‌ی ظاهری حذف رنگ از فاضلاب در هر دو راکتور می‌باشد. در شکل برتری راکتور مارپیچی با اختلاط و فشار بالا در حذف رنگ مشاهده می‌شود.

جدول ۲- نتایج کارایی فرایند ازن زنی در حذف COD در هر دو راکتور در pHها و زمانهای ماند مختلف

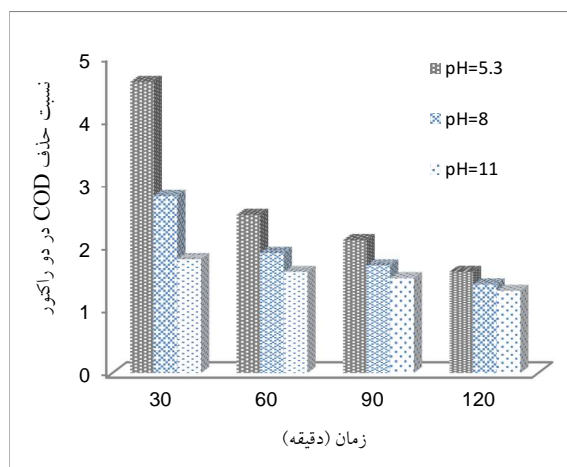
Table 2- Effects of ozonation process on COD removal in both reactors at different pH and time values

| درصد حذف COD در راکتور<br>ازن زنی با اختلاط و فشار بالا |    |    |    | درصد حذف COD در راکتور<br>ازن زنی معمول |    |    |    | متغیر              |
|---|----|----|----|---|----|----|----|--------------------|
| ۱۲۰   | ۹۰ | ۶۰ | ۳۰ | ۱۲۰                                     | ۹۰ | ۶۰ | ۳۰ | زمان واکنش (دقیقه) |
|   |    |    |    |   |    |    |    | pH                 |
| ۶۱  | ۵۰ | ۳۳ | ۲۳ | ۳۷                                      | ۲۴ | ۱۳ | ۵  | ۵/۳                |
| ۶۶  | ۵۵ | ۴۰ | ۲۸ | ۴۶                                      | ۳۲ | ۲۱ | ۱۰ | ۸                  |
| ۷۰  | ۶۳ | ۴۵ | ۳۱ | ۵۲                                      | ۴۳ | ۲۹ | ۱۷ | ۱۱                 |

جدول ۳- نتایج کارایی فرایند ازن زنی در حذف رنگ در هر دو راکتور در pHها و زمانهای ماند مختلف

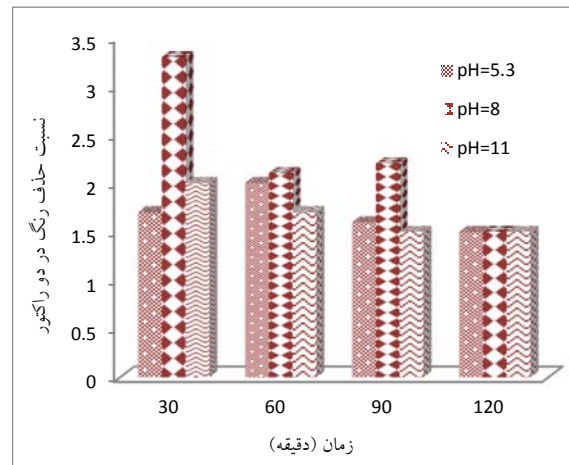
Table 3- Effects of ozonation process on color removal in both reactors at different pH and time values

| درصد حذف COD در راکتور<br>ازن زنی با اختلاط و فشار بالا |      |      |      | درصد حذف COD در راکتور<br>ازن زنی معمول |      |      |      | متغیر              |
|---|------|------|------|---|------|------|------|--------------------|
| ۱۲۰   | ۹۰   | ۶۰   | ۳۰   | ۱۲۰                                     | ۹۰   | ۶۰   | ۳۰   | زمان واکنش (دقیقه) |
|   |      |      |      |   |      |      |      | pH                 |
| ۸۰/۲  | ۷۲/۱ | ۶۷   | ۲۹/۵ | ۵۴/۲                                    | ۴۶/۳ | ۳۳/۱ | ۱۷/۸ | ۵/۳                |
| ۷۹/۵  | ۷۵/۲ | ۶۸/۳ | ۴۸/۲ | ۵۳/۸                                    | ۳۳/۷ | ۳۳/۲ | ۱۴   | ۸                  |
| ۶۶/۵  | ۶۱/۳ | ۵۲/۹ | ۴۶/۱ | ۴۴/۳                                    | ۴۰/۵ | ۳۱/۶ | ۳۴/۳ | ۱۱                 |

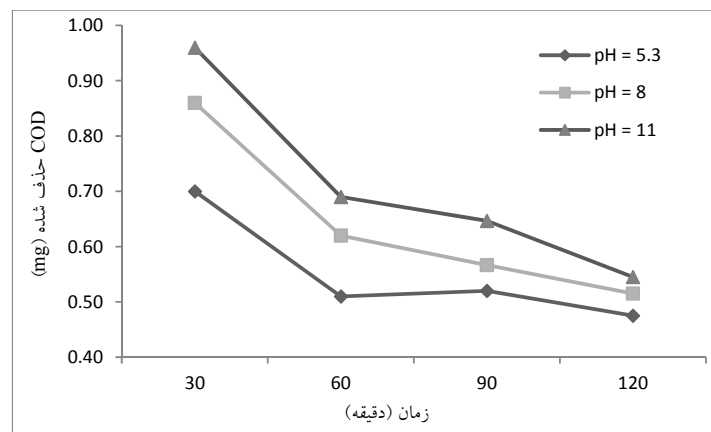


شکل ۲- نسبت حذف COD در راکتور با اختلاط و فشار بالا به سیستم معمول ازن زنی در pH و زمانهای ماند مختلف

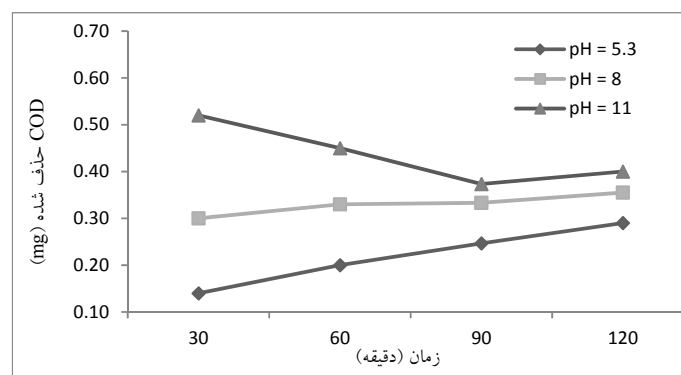
Figure 2- Ratio of COD removal in Spiral High Pressure Super Mixing Reactor to Conventional Ozone Reactor at different pH and time values



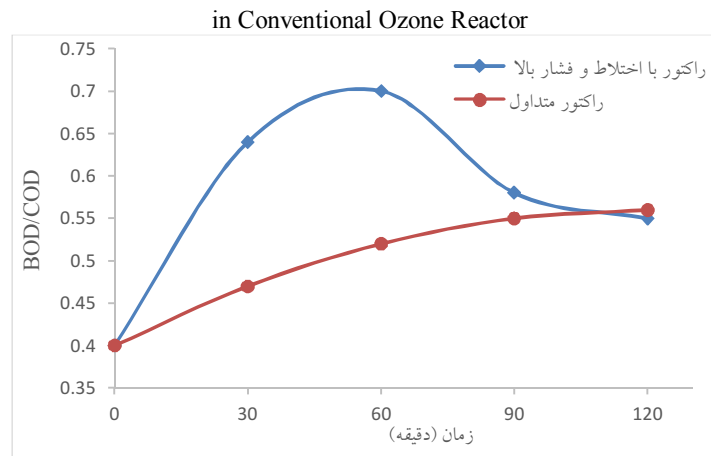
شکل ۳- نسبت حذف رنگ در راکتور با اختلاط و فشار بالا به سیستم معمول ازن زنی در pH و زمان ماندهای مختلف  
Figure 3- Ratio of color removal in Spiral High Pressure Super Mixing Reactor to Conventional Ozone Reactor at at different pH and time values



شکل ۴- میلی گرم حذف شده به ازای یک میلی گرم ازن تزریق شده به فاضلاب در pHهای مختلف در راکتور اختلاط بالا و فشار بالا  
Figure 4- mg COD removed per mg of ozone injected into wastewater at different pH and time values in Spiral High Pressure Super Mixing Reactor



شکل ۵- میلی گرم حذف شده به ازای یک میلی گرم ازن تزریق شده به فاضلاب در pHهای مختلف در راکتور متداول  
Figure 5- mg COD removed per mg of ozone injected into wastewater at different pH and time values



شکل ۶- تغییرات نسبت BOD<sub>5</sub>/COD با افزایش زمان ازن زنی در راکتور با اختلاط و فشار بالا و در راکتور متداول (pH برابر ۵/۳)  
Figure 6- BOD<sub>5</sub>/COD ratio changes by increasing ozonation time in the Spiral High Pressure Super Mixing Reactor and the Conventional Ozone Reactor (pH=5.3)



شکل ۷- مقایسه رنگ پساب حاصل از کاربرد فرآیند ازن زنی در راکتور با اختلاط و فشار بالا (سمت راست) و راکتور متداول (سمت چپ) در pH=5.3 و زمان مختلف

Figure 7- Comparison of effluent color in the Spiral High Pressure Super Mixing Reactor (right) and the Conventional Ozone Reactor (left) at pH = 5.3 and different times

مورد نیاز شیمیایی، بار آلودگی این پساب ۱۰ برابر بیشتر از بار آلودگی ناشی از فاضلاب‌های شهری قوی است. همچنین رنگ قهوه‌ای پایدار از دیگر مشخصه‌های اصلی خروجی واحد تصفیه بی‌هوازی کارخانه الکل‌سازی می‌باشد.

**اثر زمان واکنش و میزان ازن تزریقی بر حذف COD و رنگ فاضلاب**

در فرایند ازن زنی، ازن قادر است تا ترکیبات آلی سخت تجزیه‌پذیر موجود در فاضلاب را در یک بازه زمانی به ترکیبات

## بحث

### مشخصات کیفی فاضلاب مورد استفاده در تحقیق

بر اساس گزارشات موجود، میزان آلودگی فاضلاب صنعت الکل‌سازی بسیار بالا می‌باشد. به طوری که شاخص‌های آلودگی BOD و COD این فاضلاب به ترتیب بین ۵۰۰۰۰-۳۵۰۰۰ و ۱۰۰۰۰۰-۸۰۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است [۱۹]. در این مطالعه پساب صنعت الکل‌سازی بعد از دو مرحله تصفیه بیولوژیکی بی‌هوازی نمونه‌گیری و مورد آزمایش قرار گرفته است که بر اساس جدول ۱ با در نظر گرفتن شاخص اکسیژن



می‌باشد. بعنوان مثال ازن زنی ترکیبات آروماتیک بلافاصله منجر به ایجاد فنل‌ها و اسیدهای آروماتیک می‌گردد و با ادامه فرایند اکسیداسیون، منجر به تولید آلدئیدها و ترکیبات آلیفاتیک می‌شود. ازن با ترکیبات اولیه خیلی سریع واکنش می‌دهد؛ ولی واکنش ازن با آلدئیدها و ترکیبات آلیفاتیک به کندی صورت می‌گیرد [۲۱].

ترکیبات حساس به ازن شامل ترکیباتی با پیوند دوگانه  $C=C$ ، گروه‌های عاملی ویژه ( $OH$ ,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ ) و اتم‌های دارای بار منفی ( $S$ ,  $O$ ,  $P$ ,  $N$ ) هستند. ازن زنی ترکیبات آلی محلول در آب معمولاً تولید مواد آلی اکسیژن‌دار و اسیدهای آلی با وزن مولکولی پایین می‌کند که باعث افزایش تجزیه‌پذیری زیستی آن می‌شود [۲۲، ۲۳]. آلدئیدها و اسیدهای کربوکسیلیک مهمترین محصولات فرعی حاصل از تجزیه اجزای آلی توسط ازن بشمار می‌روند. ازن با ترکیبات اولیه بسیار سریع واکنش می‌دهد، در حالی‌که با اسیدها و آلدئیدها به کندی واکنش می‌دهد [۲۲، ۲۴، ۲۵].

#### اثر pH بر کارایی ازن

مطالعات نشان داده است که pH نقش کلیدی در کارایی فرآیند ازن زنی بازی می‌کند. بنابراین به منظور بررسی اثر آن بر فرآیند ازن زنی، آزمایش‌ها در pH برابر ۳، ۵/۳، ۸ و ۱۱ و ۴ زمان واکنش (۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) در هر دو راکتور مارپیچی تحت فشار و اختلاط بسیار بالا و معمول انجام شد. به‌طور کلی با توجه نتایج حاصل از مطالعه که در جداول ۲ و ۳ و نمودارهای ۱ و ۲ ارایه شده است، می‌توان بیان نمود که افزایش pH از ۵/۳ تا ۱۱ منجر به افزایش کارایی فرآیند ازن‌زنی در تصفیه فاضلاب صنعت الکل‌سازی می‌شود. به‌گونه‌ای که در راکتور مارپیچی تحت فشار و اختلاط بسیار بالا با تغییر pH از حالت اسیدی به قلیایی در زمان ۳۰ دقیقه راندمان حذف از ۲۳ درصد به ۳۱ درصد برای COD و از ۲۹/۵ درصد به ۴۶/۱ درصد برای رنگ افزایش یافت. راندمان حذف ناشی از تغییر pH حالت اسیدی به قلیایی برای راکتور متداول در زمان ۳۰ دقیقه راندمان حذف از ۵ درصد به ۱۷ درصد برای COD و از ۱۷/۸ درصد به ۲۳/۳ درصد برای

با وزن ملکولی پایین تبدیل و سپس حذف نماید. بر اساس مطالعه انجام شده و همانگونه که در جداول ۲ و ۳ مشخص می‌باشد با افزایش زمان ماند ازن زنی و به عبارتی افزایش میزان ازن تزریق شده در راکتور، درصد حذف COD و رنگ افزایش می‌یابد، به‌گونه‌ای که در pH برابر ۵/۳ برای راکتور مارپیچی تحت فشار و اختلاط بسیار بالا، افزایش زمان واکنش از ۳۰ به ۱۲۰ دقیقه منجر به افزایش راندمان حذف COD از ۲۳ به ۶۱ درصد و راندمان حذف رنگ از ۲۹/۵ به ۸۰/۲ درصد و برای راکتور متداول ازن زنی منجر به افزایش راندمان حذف COD از ۵ به ۳۷ درصد و راندمان حذف رنگ از ۱۷/۸ به ۵۴/۲ درصد حاصل شد. کاهش COD ناشی از تجزیه ترکیبات آلی با وزن ملکولی بالا و بدنبال آن شکل‌گیری گونه‌ها و اسیدهای با وزن ملکولی کم می‌باشد که به راحتی توسط ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل قابل حذف هستند.

اما همانگونه که در شکل ۴ مشخص است در راکتور مارپیچی تحت فشار و اختلاط بسیار بالا با گذشت زمان از ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه، میلی‌گرم COD حذف شده به ازای یک میلی‌گرم ازن تزریق شده به فاضلاب در زمان ماند کاهش می‌یافت. در این راکتور پس از اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم توسط ازن، ترکیبات آلی با تجزیه‌پذیری بسیار پایین (recalcitrant compounds) موجود در فاضلاب بدون تغییر باقی مانده و تمایل بسیار کمی نسبت به واکنش اکسیداسیون با ازن از خود نشان می‌دهند. از این‌رو افزایش بیش از حد زمان ازن زنی و یا میزان غلظت ازن تزریقی در یک بازه زمانی کوتاه نمی‌تواند توجیه اقتصادی داشته باشد [۲۰]. همان‌گونه که در شکل ۴ مشخص است، میزان حذف COD در طول ۳۰ دقیقه آغازین واکنش به ازای هر میلی‌گرم ازن تزریق شده بین ۰/۷ تا ۰/۹۶ در pHهای مختلف می‌باشد؛ ولی در محدوده زمانی بین ۳۰ تا ۶۰ دقیقه این اعداد با کاهش حدود ۳۰ درصدی کاهش یافته و پس از آن در محدوده ۶۰ تا ۹۰ دقیقه نیز میزان حذف COD به ازای هر میلی‌گرم ازن تزریق شده بطور محسوسی کاهش می‌یابد. این امر ناشی از تغییر در طبیعت و ساختار ترکیبات موجود در فاضلاب الکل‌سازی و بدنبال آن تغییر در مکانیزم واکنش‌های ازن (با محصولات فرعی اکسیداسیون)

پایین می‌کند که باعث افزایش تجزیه‌پذیری زیستی آن می‌شود [۲۳،۳۰]. در شکل ۶ مقادیر نسبت  $BOD_5/COD$  در pH برابر ۵/۳ برای هر دو راکتور ماریپیچی تحت فشار و اختلاط بسیار بالا و راکتور متداول در زمان‌ماندهای ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه ارائه شده است. در راکتور متداول نسبت  $BOD_5/COD$  روند افزایشی دارد؛ به طوری که نسبت  $BOD_5/COD$  از عدد ۰/۴ در ابتدای آزمایش با یک شیب ملایم به عدد ۰/۵۶ پس از ۱۲۰ دقیقه فرایند ازن زنی افزایش یافته است. نتایج حاصل از این بررسی با نتایج حاصل از کاربرد فرآیند ازن زنی در راکتور متداول جهت تصفیه فاضلاب الکل‌سازی و فاضلاب بهداشتی توسط سیلس و همکاران در سال ۲۰۱۱ مطابقت دارد [۳۱]؛ ولی در خصوص راکتور ماریپیچی تحت فشار و اختلاط بسیار بالا، این نسبت ابتدا روند افزایشی و سپس روند کاهشی داشته است. به طوری که از عدد ۰/۴ در ابتدای آزمایش با یک شیب نسبتاً تند به عدد ۰/۷ پس از مدت زمان ۶۰ دقیقه افزایش یافته و در ادامه و در انتهای آزمایش و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه این نسبت به عدد ۰/۵۵ تنزل یافته است.

همان‌گونه که پیشتر ذکر گردید، ازن زنی ترکیبات آلی محلول در آب معمولاً تولید مواد آلی اکسیژن‌دار و اسیدهای آلی با وزن ملکولی پایین می‌کند که این فرایند در راکتور متداول پس از زمان ۱۲۰ دقیقه به عدد واقعی خود (۰/۷) نرسید. در حالی که در راکتور ماریپیچی تحت فشار و اختلاط بسیار بالا پس از اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم توسط ازن، ترکیبات آلی با تجزیه‌پذیری بسیار پایین (recalcitrant compounds) موجود در فاضلاب بدون تغییر باقی ماندند که تمایل بسیار کمی نسبت به واکنش اکسیداسیون با ازن از خود نشان داده‌اند؛ لذا با وجود افزایش زمان، نسبت  $BOD_5/COD$  بعد از زمان ۶۰ دقیقه روند کاهشی از خود نشان داده است. بر اساس نتایج بدست آمده این راکتور به منظور بالا بردن قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی فاضلاب‌های صنعتی عملکرد مطلوبی مناسبی داشته است.

رنگ افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که بیشترین کارایی حذف آلاینده‌ها در pH برابر ۱۱ حاصل شده است. در pH اسیدی، ازن بصورت مستقیم، به بخش خاصی از ترکیبات آلی که دارای حلقه‌های آروماتیک یا پیوندهای دوگانه کربن ( $C=C$ ) می‌باشند، حمله نموده و آن‌ها را به محصولات نهایی مانند آلدئیدها و اسیدهای کربوکسیل تبدیل می‌کند. در این شرایط نرخ انجام واکنش‌ها، کند بوده و تنها ترکیباتی که تمایل واکنش‌پذیری آن‌ها به ازن بیش از رادیکال OH است، تجزیه می‌شوند [۲۶]. در این مطالعه، در شرایط اسیدی، حداکثر راندمان حذف به میزان ۳۱ درصد در pH برابر ۵ حاصل شده است، در حالی که در pH های بازی راندمان حذف بیش از این میزان می‌باشد.

در pH بین ۴ تا ۹، هرچند ملکول‌های ازن در مقایسه با رادیکال‌های OH سهم کمتری در تجزیه آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر دارند؛ اما هر دو نوع مکانیزم واکنش ازن دارای اهمیت می‌باشد. با افزایش pH و بدنبال آن افزایش غلظت  $OH^-$  بعنوان آغازگر تجزیه ازن، نرخ تجزیه ازن افزایش یافته و این امر منجر به شکل‌گیری گونه‌های رادیکال حاوی اکسیژن و اکسیدکننده‌های ثانویه بسیار قویتر و فعالتر از ملکول ازن، مخصوصاً رادیکال‌های OH می‌شود [۲۷].

این بررسی با نتایج حاصل از کاربرد فرآیند ازن زنی در راکتور متداول جهت تصفیه فاضلاب الکل‌سازی و فاضلاب بهداشتی توسط بلتران و همکاران در سال ۲۰۰۱ و نیز مطالعه مارکو و همکاران در خصوص کاربرد فرآیند ازن زنی در راکتور متداول جهت تصفیه فاضلاب الکل‌سازی در سال ۲۰۰۹ و ۲۰۱۰ مطابقت دارد [۲۵،۲۸،۲۹].

#### افزایش قابلیت تجزیه پذیری بیولوژیک

نسبت  $BOD_5/COD$  فاضلاب بیانگر قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی آن می‌باشد. فاضلابی که این نسبت در آن برابر با ۰/۴ و بالاتر می‌باشد، فاضلابی با قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی مناسب نامیده می‌شود. ازن زنی ترکیبات آلی محلول در آب معمولاً تولید مواد آلی اکسیژن‌دار و اسیدهای آلی با وزن ملکولی

### نتیجه‌گیری

بر اساس اطلاعات حاصل از این مطالعه و مقایسه سیستم معمول ازن زنی و راکتور طراحی شده تحت عنوان راکتور مارپیچی تحت فشار و اختلاط بسیار بالا، مشخص گردید که راکتور مذکور توانایی کاهش میزان مصرف ازن در فرایند تصفیه با ازن و افزایش راندمان این فرایند را به منظور تصفیه مقدماتی و تصفیه پیشرفته فاضلاب‌های صنعتی با بار آلودگی بالا دارد. با انجام این آزمایشات مشخص شد که کارایی حذف COD با استفاده از این راکتور نسبت به سیستم‌های معمول ازن زنی در pH برابر ۵/۳ تا ۴/۶ برابر راکتور متداول ازن زنی در شرایط کاری کاملاً یکسان می‌باشد. همچنین با افزایش pH فاضلاب، کارایی حذف آلاینده‌ها نیز افزایش می‌یابد. کارایی فرآیند ازن زنی توسط راکتور مارپیچی تحت فشار و اختلاط بسیار بالا که با طراحی جدید و اعمال تغییرات در شکل (تبدیل راکتور استوانه‌ای معمول به راکتور مارپیچی)، پیکربندی راکتور (استفاده از المان‌های اختلاط در جا)، نحوه و دفعات تزریق عوامل اکساینده (تزریق از

مکان‌های مختلف و با استفاده از ونتوری به جای استفاده از دیفیوزر) و فشار کار سیستم‌های معمول ازن زنی (تبدیل سیستم غیر تحت فشار به سیستم تحت فشار)، خواهد توانست بهبود قابل توجهی در تطبیق‌پذیری و قیمت این فرایند در مقیاس صنعتی به عنوان یک راکتور چند منظوره جهت تصفیه انواع فاضلاب‌های صنعتی شده و استفاده از این روش را به لحاظ اقتصادی توجیه پذیر نماید.

### تشکر و قدردانی

این تحقیق برگرفته از پایان‌نامه کارشناسی ارشد و طرح تحقیقاتی دانشکده بهداشت و ایمنی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی می‌باشد. نویسندگان از حمایت معاونت پژوهشی دانشکده و معاونت تحقیقات و فن‌آوری دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی و همچنین از کارشناس آزمایشگاه گروه مهندسی بهداشت محیط، سرکار خانم مهندس میرشفعیان تشکر می‌نمایند.

### References

- 1- Huang W, Wang S, Zhu Z, Li L, Yao X, Rudolph V, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 158(1):35-42.
- 2- Martins SI, Van Boekel MA. A kinetic model for the glucose/glycine Maillard reaction pathways. *Food Chemistry* 2005; 90(1-2):257-69.
- 3- Ahmadi M, Tajrishi M, Abrishamchi A. Technical and economic comparison of conventional wastewater treatment systems in the sugar industries in Iran. *Journal of Water & Wastewater* 2005; (53):54-61 (In Persian).
- 4- Oghazyan A, Yazdanbakhsh A, Eslami A, Asadi A. Removal of Ibuprofen from aqueous solutions by Ozonation process. *Journal of Health in the Field* 2017; 4(3):9-17 (In Persian).
- 5- Navarro AR, Sepúlveda MdC, Rubio M. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. *Waste Management* 2000; 20(7):581-5.
- 6- Satyawali Y, Balakrishnan M. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: a review. *Journal of Environmental Management* 2008; 86(3):481-97.
- 7- Kalavathi DF, Uma L, Subramanian G. Degradation and metabolization of the pigment—melanoidin in distillery effluent by the marine cyanobacterium *Oscillatoria boryana* BDU 92181. *Enzyme and Microbial Technology* 2001; 29(4-5):246-51.
- 8- Pazoki M, Shaygan J, Afshari A. Wastewater treatment methods for alcohol production units. *Journal of Environmental Studies* 2006; (39):19-32 (In Persian).
- 9- Yasar A, Ahmad N, Chaudhry M, Rehman M, Khan A. Ozone for Color and COD Removal of Raw and Anaerobically Biotreated Combined Industrial Wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies* 2007; 16(2):289-94.
- 10- Hadavifar M, Younesi H, Zinatizadeh A. Application of ozone and granular activated carbon for distillery effluent treatment. *Journal of Water & Wastewater* 2009; 74:10-8 (In Persian).
- 11- Sangave PC, Gogate PR, Pandit AB. Combination of ozonation with conventional

- aerobic oxidation for distillery wastewater treatment. *Chemosphere* 2007; 68(1):32-41.
- 12- Lucas MS, Peres JA, Li Puma G. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology* 2010; 72(3):235-41.
- 13- Asaithambi P, Susree M, Saravanathamizhan R, Matheswaran M. Ozone assisted electrocoagulation for the treatment of distillery effluent. *Desalination* 2012; 297:1-7.
- 14- Yazdanbakhsh A.R, Massoudinejad M.R Mohammadi S. The efficacy of O<sub>3</sub>, UV, UV/O<sub>3</sub> on the removal of the humic acids in a plug flow reactor, *Journal of Health in the Field* 2015; 3(1):7-15 (In Persian).
- 15- Martin N, Galey C. Use of static mixer for oxidation and disinfection by ozone. *Ozone: Science & Engineering* 1994; 16(6):455-73.
- 16- Pathapati SS, Smith DW, Bennett JP, Mazzei AL. Is Coefficient of Variation a Realistic Index for Characterizing Mixing Efficiency in Ozone Applications? *Ozone: Science & Engineering* 2020; 42(2):168-73.
- 17- Da Costa Filho BM, Silva GV, Boaventura RA, Dias MM, Lopes JC, Vilar VJ. Ozonation and ozone-enhanced photocatalysis for VOC removal from air streams: Process optimization, synergy and mechanism assessment. *Science of the Total Environment* 2019; 687:1357-68.
- 18- HAPA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21th ed. Washington DC: USA, APHA; 2005.
- 19- Chowdhary P, Raj A, Bharagava RN. Environmental pollution and health hazards from distillery wastewater and treatment approaches to combat the environmental threats: a review. *Chemosphere* 2018; 194:229-46.
- 20- Kurniawan TA, Lo W-h, Chan G. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal* 2006; 125(1):35-57.
- 21- Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, Ghrabi A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials* 2007;140(1-2):316-24.
- 22- Gilbert E. Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances. *Water Research* 1987; 21(10):1273-8.
- 23- Contreras S, Rodriguez M, Al Momani F, Sans C, Esplugas S. Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2, 4-dichlorophenol. *Water Research* 2003; 37(13):3164-71.
- 24- Monje-Ramirez I, De Velasquez MO. Removal and transformation of recalcitrant organic matter from stabilized saline landfill leachates by coagulation-ozonation coupling processes. *Water Research* 2004; 38(9):2359-67.
- 25- Beltrán FJ, García-Araya JF, Álvarez PM. pH sequential ozonation of domestic and wine-distillery wastewaters. *Water Research* 2001; 35(4):929-36.
- 26- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 1999; 53(1):51-9.
- 27- Pillai KC, Kwon TO, Moon IS. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009; 91(1-2):319-28.
- 28- Lucas MS, Peres JA, Lan BY, Puma GL. Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor. *Water Research* 2009; 43(6):1523-32.
- 29- Ioannou LA, Puma GL, Fatta-Kassinos D. Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2015; 286:343-68.
- 30- Gilbert E. Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of substituted aromatic substances. *Water Research* 1987; 21(10):1273-8.
- 31- Siles J, García-García I, Martín A, Martín M. Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 188(1-3):247-53.