



حذف اسید سالیسیلیک موجود در پساب‌های صنعتی به روش ازوناسیون

محمد آرمان‌فر

تهران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، مجتمع عصر انقلاب، دانشکده شیمی

چکیده:

حذف ترکیب آروماتیکی اسیدسالیسیلیک با مقادیر جزئی قابل یافت در پساب‌های صنایع غذایی (۸۰-۱۰۰ ppm) به روش ازوناسیون تحت مطالعه قرار گرفت و تأثیر غلظت اکسیدان و pH بر روی شاخص‌های شیمیایی COD و TOC بررسی شد. نتایج نشان داد که ماکزیمم مقدار افت چنین فاکتورهائی بیشتر در محیط‌های قلیائی و خنثی اتفاق می‌افتد. با تزریق حدود $19/1 \text{ mgL}^{-1}$ از ازن، مقدار حذف COD و TOC به ترتیب برابر با $68/89\%$ و $38/65\%$ به دست آمد. با توجه به pH ذکر شده و تغییرات COD و TOC چنین استنباط می‌شود که مکانیزم حذف از طریق گروه‌های هیدروکسیل رادیکالی تولید شده از O_3 بر روی مولکول تحت مطالعه صورت گرفته است. نتایج HPLC نشان می‌دهد که بیشتر آروماتیک‌ها و حدواسط‌های تولیدشده در طول ازوناسیون در مقادیر $19/1 \text{ mgO}_3/\text{L}$ تخریب می‌گردند. در این تحقیق نمونه شبیه سازی شده پساب واقعی حاوی اسید سالیسیلیک نیز تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. کاهش بیولوژیکی که بر حسب نسبت BOD_5/COD سنجیده می‌شود، افزایش از رقم $0/43$ (پساب تصفیه نشده) تا حدود 97% را در طول ازوناسیون با مقدار ازون اعمالی نشان داد.

کلید واژه: ازوناسیون، اسید سالیسیلیک، COD، TOC، BOD_5 ، رادیکال هیدروکسیل، آروماتیک

مقدمه

یکی از روش‌های پیشرفته و موثر در حذف ترکیبات آروماتیک می‌باشد. در سال ۱۹۹۹ تأثیر ازوناسیون تنها و ازوناسیون همراه با هیدروژن پراکسید یا پرتو UV روی تخریب شیمیایی و بیوشیمیایی پساب‌های صنایع پرورده میوه زیتون و روغن‌گیری از آن انجام شد. نتایج کاهش فاکتور COD را در حدود $90-80\%$ نشان داد [۱-۳].

پساب‌های صنایع غذایی مانند واحد‌های تولید کیک و کنستانتره میوه و صنایع خمیری و روغن‌گیری در فرایند تولید محصول غیر از مواد آلی موجود شامل ترکیبات ویژه‌ای مانند خود گلوکز، نشاسته، اسیدسالیسیلیک، اسیدستریک و ... می‌باشند که خود این ترکیبات در جریان شستسو وارد محیط زیست شده و لذا باید از محیط حذف شوند. روش ازوناسیون

شرایط عملیات می توانند از مقادیر خیلی جزئی تا مقادیر ۵۰-۱۰۰ ppm وجود داشته باشند. از جمله این ترکیبات می توان به اسید گالیک، پاراهیدروکسی بنزوئیک اسید (اسید سالیسیلیک)، تیروسول و کاتچین اشاره کرد.

بطوریکه واضح است در مطالعات ارائه شده با وجود اینکه فرایند اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) بطور دامنه داری در سطح خود پساب های واقعی و یا مشابه سازی شده انجام شده است ولی گزارش متوسطی در مورد اسید سالیسیلیک تا به حال ارائه نشده است. از آنجائیکه اسید سالیسیلیک خود از عوامل آلاینده موجود در پساب های مشابه می باشد بر حسب طبیعت ساختمان مولکولی خود (آروماتیکی) آشکارا غیر قابل تجزیه بیو لوژیکی می باشد. لذا در این تحقیق هدف بررسی میزان تخریب اسید سالیسیلیک به روش ازوناسیون و تعیین تغییرات فاکتورهای مثل COD و TOC می باشد.

بخش تجربی

آزمایشات ازوناسیون با دستگاه ازن ساز مدل Z کشور روسیه انجام گرفت، که ظرفیت تولید تقریباً ۲۵ میلی گرم ازن در ساعت را دارا بود. حداکثر زمان ازن دهی ۶۰ دقیقه بود. جهت اندازه گیری مقدار ازن از روش یدومتری استفاده شد. در تمام آزمایشها غلظت اسید سالیسیلیک در آب مقطر ۱۰۰ ppm انتخاب و pH آن توسط اسید کلریدریک و سود سوز آور تنظیم گردید. کلیه محلول ها و مواد مصرفی از شرکت مرک آلمان خریداری شده بود.

روش اندازه گیری COD (اکسیژن مورد نیاز شیمیایی) به روش رفلکس دی کرومات بود. روش اندازه گیری BOD و TOC به روش ASTM بود. نمونه پساب واقعی از شرکت پاکدیس ارومیه بود که محلول در شرایطی نمونه برداری شده بود که حاوی اسید سالیسیلیک نبود و به نمونه فوق ۱۰۰ ppm اسید سالیسیلیک اضافه گردید. برای تعیین مقدار اسید

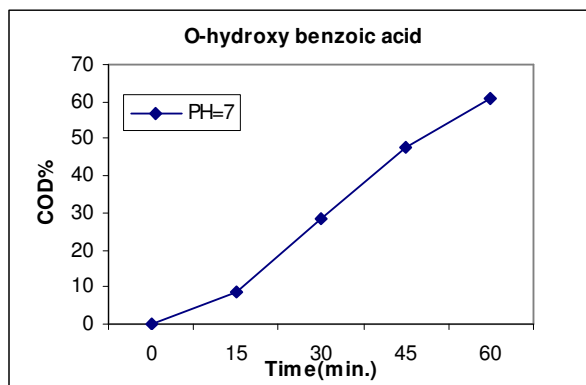
Beltran و همکارانش گزارش کردند که H_2O_2 به تنهایی برای تصفیه پساب های فرآیند رب سازی و الکل سازی مناسب نیست [۴]. مطالعات بعدی نشان داد که مقدار H_2O_2 باقیمانده بعد از عملیات، در فرایند تعیین مقدار COD تداخل می نماید [۵]. آنها ضمن آزمایشهایی که انجام دادند نتیجه گرفتند که ازن یک عامل کاهنده COD می باشد. افزایش زمان ازوناسیون از ۵ دقیقه به ۶۰ دقیقه، منجر به کاهش COD از ۲۵٪ تا ۵۳٪ گردید که به علت تشکیل رادیکال های هیدروکسیل بود [۶]. همچنین گزارش شده است که با افزایش زمان واکنش در تصفیه پساب های پروردن زیتون [۴]، پساب های صنایع تولید خمیر مایه [۷] و پساب های صنایع الکل سازی [۵] مقادیر COD تحت فرایند ازوناسیون کاهش یافته، اما افزایش در COD کاهش یافته، در هر لحظه خطی نبوده و سرعت ابتدایی تخریب یا کاهش درصد COD در ابتدا سریع بود. مثلاً پس از ۵ دقیقه COD در حدود ۲۵٪، بعد از ۱۰ دقیقه در حدود ۳۶٪، بعد از ۱۵ دقیقه در حدود ۴۳٪، بعد از ۳۰ دقیقه در حدود ۵۰٪ و بعد از ۶۰ دقیقه مقدار COD کاهش یافته در حدود ۵۳٪ بود. گزارشات نشان می دهد که ازوناسیون پساب به مدت ۵ دقیقه در شرایطی که پساب ۲۴ ساعت در حضور H_2O_2 (v/v) ۱٪ مانده باشد، موجب کاهش ۳۱٪ COD می گردد. به طوریکه ملاحظه می شود کارایی روش ترکیبی بهتر از H_2O_2 تنهاست (۲۶٪). ازوناسیون به مدت ۵ دقیقه بلافاصله بعد از اضافه کردن H_2O_2 و COD را حدود ۲۷٪ کاهش می دهد در حالیکه ۱۵ دقیقه ازون دهی بلافاصله بعد از اضافه کردن (v/v) H_2O_2 ۱٪ COD را در حدود ۴۵٪ کاهش می دهد. در صورتیکه ازون تنها کاهش COD را در حدود ۴۳٪ نشان می دهد. مطالعات دیگری که توسط Ronquest و همکارانش در چنین پسابهایی انجام شد تایید کننده این نتایج بود [۸]. نهایتاً اذعان شد که با وجود انواع ترکیبات آلی موجود در پسابهای فوق الذکر چندین نوع از آن مشخص و ثابت می باشد که بستگی به

اکسیداسیون تسریع می‌گردد [۵]. بیشتر، پیشنهاد شده است که در پساب‌های حاوی اسیدسالیسیلیک، عمل کاتالیتیکی آنزیم‌ها در pHهای بالا و خنثی، بهتر انجام می‌شود [۸]. بهترین وضعیت تجزیه کاتالیتیکی در pH = ۶ گزارش شده است [۹]. لذا بررسی تخریب اسیدسالیسیلیک در pH خنثی انجام گرفته است. محلول‌هایی از اسیدسالیسیلیک به غلظت ۱۰۰ mgL⁻¹ در pH = ۷ تهیه گردیده و تغییرات COD در طول ۶۰ دقیقه فرایند ازوناسیون اندازه‌گیری شده است. شکل ۱ تغییرات درصد COD را در طول زمان ازن‌دهی نشان می‌دهد. کاهش درصد COD در pH = ۷ برابر ۶۰/۸۹ درصد می‌باشد. لازم به توضیح است که مقدار ازن برحسب ۱ mgL⁻¹، حداکثر مقداری است که در مدت ۶۰ دقیقه به نمونه تزریق شده است.

سالیسیلیک باقیمانده بعد از فرایند ازوناسیون از دستگاه HPLC استفاده شد. دستگاه HPLC استفاده شده، مدل Waters آمریکا بود. در این آزمایش از آب، متانول و استیک اسید گلاسیال به نسبت ۳:۲۸:۶۹ بعنوان فاز متحرک استفاده شده است. ستون بکار رفته مدل ODS1-4.6×250mm (10µm Particle size) و پیش ستون بکار رفته مدل ODS1-4.6 × 10 (S5) mm می‌باشد. سرعت فلوی فاز متحرک ۱/۶ ml/min انتخاب شده که فشاری معادل ۱۸۶۰ psi وارد می‌کرد. طول موج مورد نظر ۲۷۵ nm و حجم تزریق ۲۰ µl بوده است. کلیه محلول‌های بکار رفته در دستگاه HPLC گرید کروماتوگرافی و تهیه شده از شرکت مرک بود.

بحث و نتیجه گیری

ترکیبات فنلی وقتی در فرم تجزیه شده خود قرار گیرند، بهتر اکسید می‌شوند، به عبارت دیگر ترکیبات جانبی حاصل از اکسیداسیون، مکانیسم واکنش را تسریع می‌نمایند. در واقع در pHهای قلیائی، فرایند



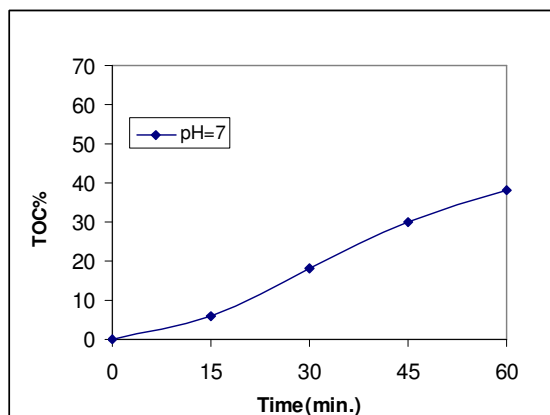
شکل ۱: نمودار خطی تغییرات درصد COD اسیدسالیسیلیک در pH = ۷ در طول فرایند ازوناسیون
C (Salicylic acid) = 100 mg/L, C (O₃) = 19.1 mg/L

اسیدسالیسیلیک با O₃، کینون‌ها به عنوان واسطه‌های اکسیداسیون ظاهر می‌شوند. این واسطه‌ها، بیشتر از خود اسیدسالیسیلیک مؤثرتر بر O₃ می‌باشند. روند کاهش در شکل ۱ مزید بر تأثیر شدید اسیدسالیسیلیک و هر نوع واسطه تولیدشده بر رادیکال هیدروکسیل

شکل ۱ نشان می‌دهد که روند کاهش COD خطی می‌باشد که دلیل آن را می‌توان به تجزیه کامل ترکیبات فنلی توسط ازن، نسبت داد [۷]. در واکنش‌های اکسیداسیون فنول‌ها، pH عامل اصلی تعیین‌کننده مکانیسم و مسیر واکنش است [۱۰]. پیش‌بینی می‌شود که در طی فرآیند اکسیداسیون

شکل ۲ تغییرات درصد TOC را در طول زمان ازن‌دهی نشان می‌دهد. کاهش درصد TOC در pH = 7 برابر ۳۸/۶۵ درصد می‌باشد.

است و کاهش نسبتاً بیشتری در انتهای ازوناسیون مزید بر این ادعا است.



شکل ۲: نمودار خطی تغییرات درصد TOC اسیدسالیسیلیک در pH = 7 در طول فرایند ازوناسیون
C (Salicylic acid) = 100 mg/L, C (O₃) = 19.1 mg/L

آلی کل را می‌توان به متلاشی شدن این ترکیب نسبت داد، بلکه به اکسید شدن پیشرفته (AOPs) واسطه‌های تولیدی غیرپایدار مانند کتون‌ها، هیدروکینون‌ها و بعضی اسیدهای آلی نیز نسبت داد [۱۱]. وجود اسیدهای آلی تولیدشده را می‌توان به کاهش نسبی pH محیط در طول فرایند ازوناسیون و یا به مقدار CO₂ معلق در آب که انواع H₂CO₃ ناپایدار را به وجود می‌آورد نسبت داد.

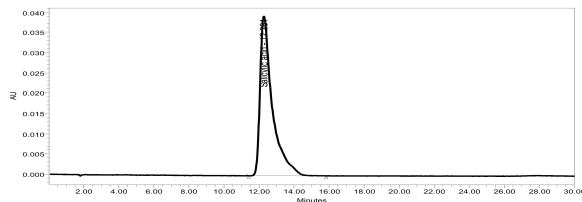
نتایج HPLC

جهت بحث و بررسی بیشتر اندازه‌گیریهای HPLC به عمل آمده و تغییرات درصد حذف اسیدسالیسیلیک در pH = 7 در طول فرایند ازوناسیون (۶۰ دقیقه ازن‌دهی) اندازه‌گیری شد. شکل ۳ پیک‌های مربوط به اسید سالیسیلیک را قبل و بعد از فرایند ازوناسیون نشان می‌دهد.

شکل ۲ نشان می‌دهد که در طول ازوناسیون اسیدسالیسیلیک در pH = 7 در گستره‌ی دز ازن تزریقی، یک تغییر صعودی و خطی در مقادیر TOC مشاهده می‌شود. از روی این شکل می‌توان مقدار حذف در حدود ۳۸/۶۵٪ از TOC را در مقدار C = ۱۹/۱ mg/L (O₃) ازن تزریقی مشاهده نمود. می‌توان نتیجه گرفت که میزان تغییرات TOC نسبت به COD کمتر بوده و لذا معدنی شدن کامل اسید سالیسیلیک اتفاق نمی‌افتد. در اینجا نیز انتظار می‌رود که مکانیسم اکسیداسیون از طریق OH رادیکالی و به مقدار جزئی از طریق O₃‌های مولکولی در محیط اتفاق افتاده باشد [۱۰ و ۲]. در اینجا، نه فقط کاهش در مقدار کربن

M Individual Sample Report
 Reported by User: System Project Name: ACA

SAMPLE INFORMATION	
Sample Name:	acid sal ...-1
Sample Type:	Unknown
Vial:	1
Injection #:	6
Injection Volume:	20.00 ul
Run Time:	30.0 Minutes
Sample Set Name:	
Acquired By:	System
Date Acquired:	4/25/2004 11:27:48 AM
Acq. Method:	000
Date Processed:	4/25/2004 11:59:59 AM
Processing Method:	0
Channel Name:	WVn Ch1
Proc. Chnl. Descr.:	PDA 302.0 nm



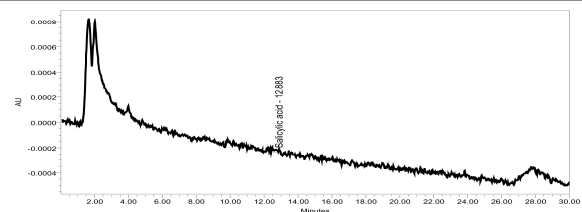
Peak Name	RT	Area	% Area	Height
1 Salicylic acid	12.281	1924414	100.00	39532

Report Method: Default Individual Report Printed 10:21:17 PM 5/25/2004 Page: 1 of 3

الف

M Individual Sample Report
 Reported by User: System Project Name: ACA

SAMPLE INFORMATION	
Sample Name:	acid sal -60 MIN-1
Sample Type:	Unknown
Vial:	1
Injection #:	5
Injection Volume:	20.00 ul
Run Time:	30.0 Minutes
Sample Set Name:	
Acquired By:	System
Date Acquired:	4/25/2004 10:51:41 AM
Acq. Method:	000
Date Processed:	4/25/2004 11:24:01 AM
Processing Method:	WW
Channel Name:	WVn Ch1
Proc. Chnl. Descr.:	PDA 302.0 nm



Peak Name	RT	Area	% Area	Height
1 Salicylic acid	12.883	64	100.00	11

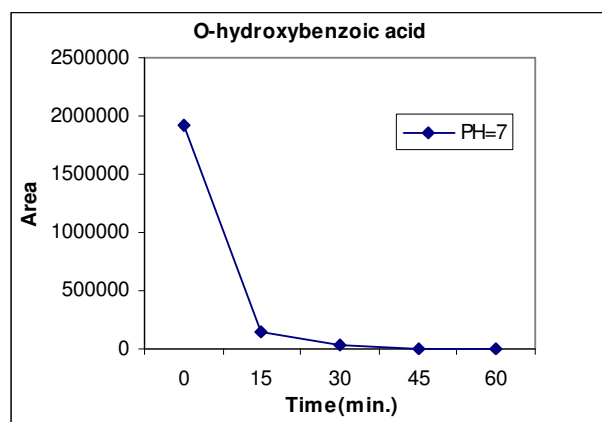
Report Method: Default Individual Report Printed 10:26:18 PM 5/25/2004 Page: 1 of 3

ب

شکل ۳- پیک HPLC اسیدسالیسیلیک در pH=7 (الف) قبل از ازوناسیون (ب) بعد از ۶۰ دقیقه ازون دهی
 $C(A\text{-Salicylic}) = 100 \text{ mg/L}$, $C(O3) = 19.1 \text{ mg/L}$

جدول ۱ تغییرات درصد حذف HPLC اسیدسالیسیلیک را در pH=7 را در طول ۶۰ min ازون دهی نشان می دهند.

شکل ۳ (الف و ب) پیک مربوط به اسیدسالیسیلیک را قبل و بعد از فرایند ازوناسیون نشان می دهد. مشاهده می شود که بعد از ۶۰ دقیقه ازون دهی درصد بالائی از تخریب اسیدسالیسیلیک حاصل شده است. شکل ۴ و



شکل ۴: نمودار خطی تغییرات حذف اسیدسالیسیلیک حاصل از طیف‌های HPLC در pH = ۷ در طول ۶۰ min ازون

دهی

$$C(\text{A-Salicylic}) = 100 \text{ mg/L} \quad , \quad C(\text{O}_3) = 19.1 \text{ mg/L}$$

جدول ۱: تغییرات درصد حذف HPLC اسیدسالیسیلیک در pH = ۷ در طول ۶۰

$$C(\text{A-Salicylic}) = 100 \text{ mg/L} \quad , \quad C(\text{O}_3) = 19.1 \text{ mg/L}$$

T (min.)	0	15	30	45	60
A-salicylic	0	92.35	97.94	99.995	99.996

پاست. مطابق جدول ۲ با افزایش زمان ازون گیری شده و نتایج در جدول ۲ آورده شده. دهی، CO₂ بیشتری تولید می‌گردد.

در طول فرایند ازوناسیون، مقدار CO₂ تولیدی اندازه گیری شده و نتایج در جدول ۲ آورده شده.

جدول ۲: مقدار CO₂ تولید شده موجود در طول فرایند ازوناسیون محلول اسیدسالیسیلیک در pH خنثی

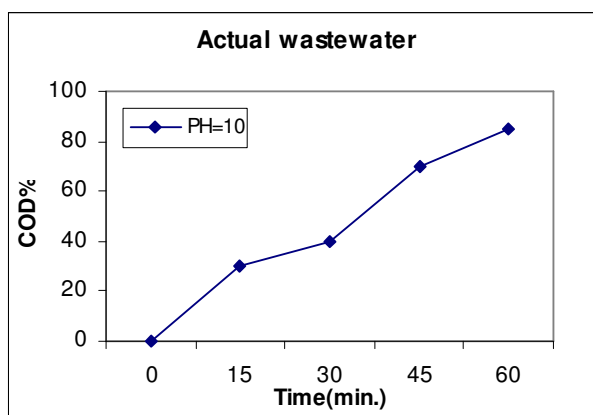
$$C(\text{A-Salicylic}) = 100 \text{ mg/L} \quad , \quad C(\text{O}_3) = 19.1 \text{ mg/L}$$

T (min.)	0	5	10	15	21
CO ₂ (ppm)	6	31	36	42	56

پساب واقعی

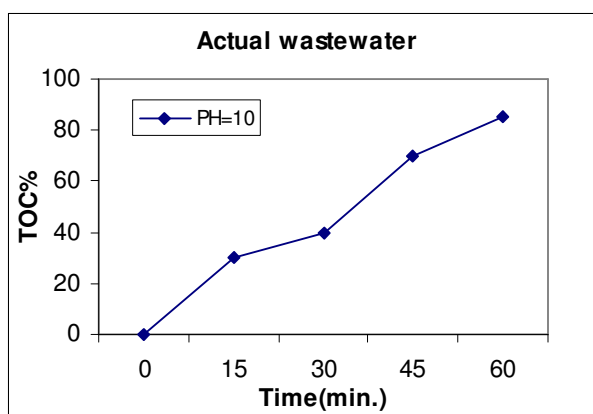
ازوناسیون اندازه‌گیری شد. شکل‌های ۵ و ۶ تغییرات COD و TOC را در طول زمان ازندهی نشان می‌دهند. کاهش درصد COD در pH = ۷ مساوی با ۸۵/۱۶ درصد می‌باشد.

نمونه‌ای از پساب واقعی از کارخانه نان و کیک بلورین ارومیه، تا pH = ۱۰ قلیائی شده و تا ۶۰ دقیقه ازندهی شد و تغییرات COD و TOC در طول زمان



شکل ۵: نمودار خطی تغییرات درصد COD پساب واقعی در pH=10 در طول ازوناسیون

$$C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L}$$



شکل ۶: نمودار خطی تغییرات درصد TOC پساب واقعی در pH=10 در طول ازوناسیون

$$C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L}$$

شکل ۶ تغییرات TOC پساب واقعی را در طول ازوناسیون نشان می‌دهد که در pH=10 اندازه‌گیری شده است. می‌توان استنباط نمود که کاهش شدید در محیط قلیائی تا سی دقیقه اول ازوناسیون بیشتر مربوط به تخریب خودسازنده‌های اصلی پساب می‌باشد. همین تجزیه و تحلیل در مورد COD نیز مشهود است. به طوری که از روی این شکل پیداست، مقداری از مولکول‌های اصلی، تخریب نشده باقی می‌ماند که در زمانهای بیشتر توأم با واسطه‌های آلی تولید شده متلاشی می‌شوند (حتی شدیدتر از سازنده‌های اصلی).

در محیط قلیائی نیز روند تغییرات COD مشابه با روند تغییرات اسید سالیسیلیک تنها است. می‌توان استنباط کرد که در چنین پساب‌هایی از انواع ماکرومولکول‌ها، مولکول‌های غیرواسطه غیرقابل مؤثر بر فرآیند AOPs حاصل نشده است و یا واسطه‌های تولید شده در طول فعل و انفعال با واکنش‌گرهای اولیه نوعی، مولکولی را حاصل نموده‌اند که صد درصد مؤثر بر فرآیند AOPs می‌باشند. ضمناً در اینجا پدیده معدنی شدن و یا بازدارندگی [۵] مشاهده نمی‌گردد.

در pH=10 از پساب واقعی کاهش چشمگیری در کسر BOD5/COD₀ مشاهده می‌شود که می‌توان به

از دقیقه ۳۰ به بعد با افزایش زمان ازون دهی، به علت ظهور مولکول‌های آلی کوچک قابل هضم بیولوژیکی، این نسبت مجدداً افزایش می‌یابد (جدول ۳).

کاهش توده بیولوژیکی (میکروارگانیزم‌ها) تحت تأثیر ازوناسیون نسبت داد که وجود اسید سالیسیلیک این روند را تشدید نموده است. در هر صورت چنین بر می‌آید که تا ۳۰ دقیقه اول مقدار این نسبت افزایش می‌یابد که به علت کاهش توده بیولوژیکی می‌باشد.

جدول ۳: تغییرات درصد BOD₅/COD پساب واقعی در pH=۱۰ در طول ازوناسیون

$$C(O_3) = 19.1 \text{ mg/L}$$

T (min.)	BOD5/COD%
0	43.60
15	20.83
30	20.18
45	48.44
60	97.91

نتیجه گیری

فرایندهایی مثل معدنی شدن و بازدارندگی می‌باشد. اندازه‌گیری فاکتورهای مانند BOD₅/COD یا درصد BOD₅/COD در مورد نمونه واقعی یک روند خاصی را در کاهش در شروع عملیات ازوناسیون نشان داد که حاکی از طبیعت چنین مولکول‌هایی است. به عبارت دیگر دلیل بر حذف برخی میکروارگانیزم‌های فعال در شروع عملیات می‌باشد. در شروع ازون دهی، مقادیر آلی‌های واسطه‌ای حاصل کم و یا به اندازه‌ای است که موجب کاهش بیولوژیکی و یا فعالیت میکروارگانیزم‌ها می‌گردد. ولی در دزهای بیشتر به علت ظهور آلی‌های کوچک قابل هضم بیولوژیکی، فعال شده و بطور لایتنایی موجب افزایش BOD محیط می‌شوند.

از تغییرات TOC, COD و نیز طیف‌های حاصل از HPLC می‌توان نتیجه گرفت که درصد کاهش TOC در pH=۷ بیشتر مربوط به تخریب خود مولکول اسیدسالیسیلیک بوده و تنها جزئی از مقادیر تخریب‌نشده باقی می‌ماند که با پیشرفت عملیات ازوناسیون متلاشی می‌گردند. بنابراین در pH های خنثی و بالاتر انهدام کامل اسید سالیسیلیک بدون کاتالیز و عوامل دیگر مثل UV و یا H₂O₂ انجام می‌گیرد. در دز ازون اعمالی انهدام نسبتاً کامل مولکول اسیدسالیسیلیک انجام گرفته و تغییرات آن خطی و فزاینده می‌باشد. در حین تخریب اسیدسالیسیلیک واسطه‌های دیگری حاصل می‌شوند که مجدداً قابل متلاشی به روش ازوناسیون بوده و فرآیند عمل را تسریع می‌نمایند (روند معمول مولکول‌ها و ماکرومولکول‌های آروماتیک). در این بررسی عمل انهدام مولکولی نیز به طریق مکانیسم غیرمستقیم (حمله OH‌های رادیکالی) به گروه‌های دیگری می‌باشد. در پساب واقعی میزان افت نسبت به نمونه‌های آزمایشگاهی شدید تر بوده و روند کاهش آن خطی و صعودی می‌باشد که مربوط به عدم وجود

- 1- Alonso, De Heredia, Beltran, J., Anton, Torregrosa, J., Rodriguez, Garcia, J., Vargas, Dominguez, J.R., 2000, Ozone Treatment of Olive Mill Wastewater, Grasas Aceites (Sevilla), 51, 301-306, Instituto de la Grasa.
- 2- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, M R., Tufano, V., 1998, Wat.Res., 32, 1492-1498.
- 3- Beltran, Fernando, J., Garcia-Araya Juan, F., Rivas, Javier, Alvarez, Pedro, M., Rodriguez, Eva, 2000, Ozone Remediation of Some Phenol Compounds Present in Food Processing Wastewater, J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng, 35, 681-699, Marcel Dekker, Inc. Aq.
- 4- Beltran, F.J., Garcia-Araya, F.J., Alvarez, P., 1997, Ozone Sci. Eng. 19, 513-526.
- 5- Beltran, F.J., Kolaczowski, S.T., Crittenden, B.D., Rivas, F.J., 1993, Trans. IChem E. 71, 57-65.
- 6- Hughes, S., 1992, Breakthrough in the Removal of Organics, Water Waste Treat., 35, 26-27.
- 7- Filipovic-Kovacevic, Z., Sipos, L., 1995, Decolorization of Yeast-production Industry Wastewater by Ozone, J. Environ. Sci. Health, 30, 1515-1522.
- 8- Ronquest, L.C., 1999, UASB Efficiency Enhancement During the Treatment of Cellar Effluent, M.Sc. Thesis, Department of Food Science, University of Stellenbosch, South Africa.
- 9- Wayman, M.J.V., 1996, Water Supplies, Effluent Disposal and Other Environmental Considerations. In: Fruit Processing, Blackie Academic and Professional, London, 221-243.
- 10- Chen, Y.H., Chang, C.Y., Huang, S.F., Chiu, C.Y., Ji, D., Shang, N.C., Yu, Y.H., Chiang, P.C., Ku, Y., Chen, J.N., 2002, Decomposition of 2-Naphthalenesulfonate in Aqueous Solution by Ozonation with UV Radiation, Water Research, 36, 4144-4154, Elsevier Science Ltd.
- 11- Guyot, S., Cheynier, V., Souquet, J.M., Moutounet, M.J., 1995, Agric. Food. Chem., 43, 2458-2462.