

OSSIDAZIONE AD UMIDO CATALITICA APPLICATA AL TRATTAMENTO DI MATRICI LIQUIDE INQUINATE

Considerazioni generali

Il processo di ossidazione ad umido è un'ossidazione condotta in ambiente acquoso ad alta temperatura (150–350 °C) e pressione (0.5–20 MPa), in altri termini può essere inteso anche come il processo di trattamento termico e ossigenolisi nel quale composti organici ed inorganici si decompongono a temperature e pressioni elevate inserendo ossigeno nella loro struttura.

Nella WO le reazioni chimiche di ossidazione, idrolisi e degradazione di vari materiali sospesi o disciolti in acqua avvengono in diverse fasi che portano alla scomposizione (nei casi di ossidazione completa) di molecole complesse in composti o elementi semplici (es. CO₂, H₂O, HX, etc.). In un'ossidazione parziale i composti organici vengono trasformati in altri composti organici di caratteristiche diverse, più resistenti all'abbattimento termico ma solitamente maggiormente biodegradabili (es. acidi acetici e propanici, metanolo, ammoniaca).

Le temperature tipiche del processo possono essere suddivise in alte (260-320 °C), medie (200-260 °C) e basse (100-200 °C), mentre i tempi di reazione possono variare nell'intervallo 15-120 minuti. Gli abbattimenti attesi sulla sostanza organica sono solitamente superiori al 75% e possono raggiungere il 95-98 %. Uno dei vantaggi di questo trattamento è che si configura come una "combustione ad umido" dove il materiale organico insolubile può essere convertito in composti solubili più semplici che a loro volta possono essere trasformati in CO₂, H₂O etc. senza generare emissioni particolarmente inquinanti (es. NO_x, SO₂, HCl, diossine, furani o ceneri volatili) come nei classici processi di combustione.

Questa tecnologia viene spesso utilizzata per il trattamento di reflui pericolosi, tossici e/o non biodegradabili utilizzando ossigeno puro (Wet Oxidation, WO) oppure aria (Wet Air Oxidation, WAO) come gas di reazione. Altre varianti del processo sono l'ossidazione ad umido catalitica (Catalytic Wet Oxidation, CWO o Catalytic Wet Air Oxidation, CWAO) oppure l'ossidazione ad umido in fase supercritica (Supercritical Wet Oxidation, SCWO). Nelle applicazioni comuni, per la WO non catalitica non si scende al di sotto di 250 °C perché, in questo caso, la reazione sarebbe poco interessante dal punto di vista applicativo, mentre il limite termico superiore è invece determinato dalla temperatura critica dell'acqua (374 °C). La pressione del vapore d'acqua viene compensata mediante la compressione del gas dove l'ossigeno viene tenuto in concentrazione sovrabbondante (del 30-60% su base stechiometrica) per favorire l'avanzamento cinetico della reazione di ossidazione.

Applicazioni comuni della Wet Oxidation

A parte l'esempio di Strehlenert nel 1911 è negli Stati Uniti, a partire dagli anni sessanta, che la WO ha trovato applicazione su scala industriale (Zimmermann, 1958), con impianti costruiti per il trattamento degli scarichi dell'industria cartaria, ma soprattutto per il condizionamento dei fanghi (Flynn, 1976; Seiler, 1987). Negli anni settanta compaiono alcune importanti applicazioni per l'abbattimento dei carichi inquinanti di varie acque reflue industriali (processi catalitici e non catalitici), ma è negli ultimi decenni che la tecnologia WO ritrova rinnovato interesse (Holzer, 1992; Futakawa, 1993; Ellis, 1994; Mishra, 1995; Luck, 1999; Levec, 1997; Imamura, 1999).

In generale, per quanto riguarda le applicazioni in depurazione, l'ossidazione ad umido rappresenta una soluzione ideale quando il refluo risulta troppo diluito per l'incenerimento (processo attuabile convenientemente

per COD maggiori di 100 g/l) (Wilhelmi, 1979), ed in ogni caso, presenta il vantaggio di evitare il problema dello smaltimento di grosse quantità di prodotti finali di combustione (ceneri volatili o emissioni gassose).

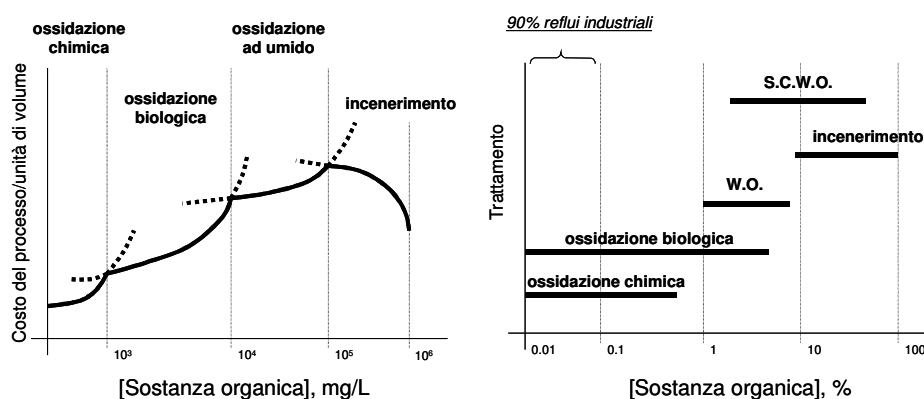


Figura 1 Confronti tra le tecnologie per il trattamento della sostanza organica.

Le tradizionali applicazioni della WO si riferiscono al trattamento di matrici liquide con elevate concentrazioni di sostanza organica, dove i processi tradizionali risultano poco efficaci e/o economicamente svantaggiosi (Figura 1).

Una delle caratteristiche peculiari della WO riguarda il migliore equilibrio termico energetico che si può raggiungere rispetto all'incenerimento, infatti l'unica energia richiesta per il processo è la differenza in entalpia tra le correnti in ingresso e uscita mentre nel caso dell'incenerimento è necessario fornire il calore sensibile ed il calore di vaporizzazione assieme all'energia per riscaldare il vapore acqueo, i prodotti di combustione e i gas in eccesso fino alle temperature di combustione (800-1000 °C). In ogni caso entrambi i processi sono esotermici per questo è importante considerare le possibilità di operare in condizioni di autosostentamento e recupero energetico.

La WO può essere applicata a diverse matrici liquide inquinate, in particolare quando siano presenti contaminazioni riferibili a composti organici ed inorganici tossici e difficilmente biodegradabili (composti organici alogenati, aromatici o azotati di particolare pericolosità, bifenili policlorurati, fenoli, benzeni, alcoli aromatici e alifatici, fanghi contaminati provenienti da trattamenti chimico-fisici etc.). Molti reflui di attività produttive provenienti dall'industria petrolchimica, farmaceutica, chimica e tessile hanno queste specifiche caratteristiche di pericolosità.

Cinetiche della Wet Oxidation

Molti ricercatori hanno proposto degli schemi modellistici per descrivere i meccanismi ossidativi della WO, la maggior parte di loro utilizza acidi carbossilici o fenoli come composti modello (Gallezot, 1996; Shende, 2000). Dai loro studi emerge che l'ossidazione ad umido si sviluppa attraverso una serie di meccanismi radicalici nei quali le catene di radicali (radicali ossidrilici e perossi-radicali) danno origine a trasformazioni degradative a catena che portano a decarboxilazioni e formazioni di CO₂ dall'estrazione di idrogeno dalle varie strutture organiche.

L'interesse ingegneristico più importante è legato alla possibilità di formulare dei modelli cinetici nei quali si possa determinare con buona accuratezza la velocità globale di reazione identificando le principali vie di trasformazione della sostanza "Wet-Ossidabile" in composti o elementi semplici.

Un modello cinetico generalizzato semplice basato sull'acido acetico come composto intermedio limitante la velocità di reazione è stato proposto da Li e altri ricercatori (Li, 1991), tale modello molte volte rappresenta

bene i dati sperimentali in casi classici di WO anche catalitica (Lin, 1996; Lin and Wu, 1996; Luck, 1996, Goi, 2004).

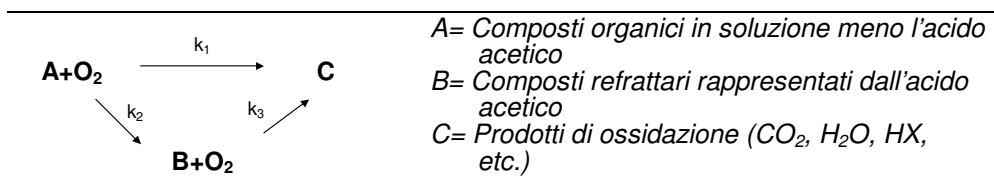


Figura 2 Schema dell'approccio modellistico-cinetico generalizzato.

L'approccio modellistico sopra menzionato sostiene l'ipotesi che le reazioni di ossidazione ad umido di sostanze organiche si possano descrivere utilizzando uno schema semplificato (Figura 2).

Considerando le tre reazioni indicate tutte del primo ordine si può ricavare un'equazione che mi consente di descrivere la concentrazione di sostanza organica in funzione del tempo secondo il modello generalizzato espresso nella forma seguente (k, velocità specifica di reazione del primo ordine):

$$\frac{[A+B]}{[A+B]_0} = \left[\frac{k_2}{k_1+k_2-k_3} e^{-k_3 t} + \frac{k_1-k_3}{k_1+k_2-k_3} e^{-(k_1+k_2)t} \right]$$

I coefficienti k_1 , k_2 , k_3 possono essere ricavati da semplici esperienze di laboratorio attraverso l'elaborazione ai minimi quadrati delle curve di abbattimento.

Wet Oxidation catalitica

Le applicazioni della tecnologia di ossidazione ad umido negli ultimi anni si è rivolta al miglioramento delle condizioni di processo, questo obiettivo può essere raggiunto con l'utilizzo di catalizzatori per ottimizzare le cinetiche di ossidazione.

L'impiego dei catalizzatori in ossidazione ad umido si presenta con il duplice vantaggio di migliorare le condizioni operative del processo e di incrementare le prestazioni ossidative di abbattimento della refrattarietà biologica dei reflui. Questo ultimo aspetto assume notevole importanza poiché è legato alla possibilità di utilizzare l'ossidazione ad umido come pretrattamento di reflui complessi (Bertanza, 2006).

I catalizzatori utilizzati in CWO possono essere distinti in omogenei (il catalizzatore, i reagenti e i prodotti intermedi di reazione sono nella stessa fase) ed eterogenei (il catalizzatore e i reagenti sono in fasi diverse e la reazione avviene all'interfaccia tra le due fasi, solitamente il catalizzatore è solido mentre i reagenti e i prodotti sono in fase liquida o gassosa).

I catalizzatori omogenei sono delle sostanze che, costituendo di fatto la stessa fase durante l'ossidazione, alla fine vengono scaricati (del tutto o in parte) nell'effluente da dove possono essere eventualmente separati con tecniche specifiche. I più utilizzati catalizzatori omogenei nella WO sono sali di metalli di transizione (es. sali di Cu – Ciba Process; sali di Fe – LOPROX Process;) o sali di Fe associati al H₂O₂ (es. Wet Peroxide Oxidation WPO®; ORCAN process) (Patria, 2004). La catalisi omogenea in depurazione acque spesso procura problemi impiantistici legati alla corrosione oppure agli inquinamenti indotti nell'effluente dai catalizzatori.

La catalisi eterogenea presenta il vantaggio di poter recuperare il catalizzatore (per questo è largamente diffusa in campo chimico-industriale), il riutilizzo dei catalizzatori è infatti una prassi comune e conveniente visto che di solito sono abbastanza costosi. Nell'ingegneria del trattamento delle acque la catalisi eterogenea ha recente sviluppo e molte applicazioni sono ancora al livello di ricerca sperimentale.

Una delle particolarità della catalisi eterogenea è che la reazione avviene all'interfaccia solido-fluido, quindi al livello della superficie del catalizzatore che rimane una fase separata dalla miscela liquida. L'area superficia-

le, dunque, può essere considerata un fattore determinante per l'attività del catalizzatore. Nella sintesi di alcuni tipi di catalizzatori si riescono ad ottenere pori a dimensione fissa di pochi Å tali da permettere l'ingresso solamente a molecole di una certa dimensione, conseguentemente è possibile la formazione di prodotti a dimensione fissa correlata alla dimensione dei pori. D'altra parte in una miscela liquida con parti solide corpuscolate l'attività del catalizzatore può essere ridotta di molto se non si attiva un'idrolisi termica che trasformi il materiale particolato ossidabile in composti con dimensioni adeguate ai siti attivi del catalizzatore.

I catalizzatori sono soggetti ad una progressiva disattivazione nel tempo, cioè una perdita delle loro proprietà catalitiche, le cui cause sono principalmente l'invecchiamento (cambiamento della struttura cristallina superficiale dovuto all'uso ripetuto) e l'avvelenamento (deposito di materiale sui siti attivi del catalizzatore). Si deve notare che mentre l'invecchiamento è inevitabile, l'avvelenamento dipende dalla tipologia di composti che subiscono l'abbattimento di ossidazione catalitica. Va da sé che reflui provenienti da diverse origini hanno differenti possibilità di inquinare il catalizzatore rendendolo meno attivo, per questo motivo, in fase di progetto, è necessario un controllo della provenienza e della tipologia del refluo assieme ad una indagine sperimentale preventiva sul deterioramento del catalizzatore.

Tra i più noti processi di CWAO si può citare il NS-LC Process che utilizza un catalizzatore eterogeneo a base di Pt-Pd/TiO₂-ZrO₂ (Zhang and Chuang, 1998), l' Osaka Gas Process che similmente utilizza metalli preziosi supportati su TiO₂-ZrO₂ (Futakawa, 1993) e il Kurita Process che utilizza un catalizzatore di Pt supportato (Luck, 1999). La CWO eterogenea è un processo ancora molto studiato a livello della ricerca che segue l'evoluzione dei catalizzatori ossidativi (Patria, 2004).

Esempi di prove sperimentali

Come già osservato, nelle applicazioni della CWO sono fondamentali i test sperimentali eseguiti su reflui specifici a condizioni controllate. Da questi si ricavano le informazioni utili (cinetiche e comportamenti del catalizzatore) per la progettazione dei reattori di trattamento.

Le esperienze sperimentali a livello bench-top o pilota del processo CWO si concentrano solitamente sulla determinazione dell'efficienza ed efficacia dei catalizzatori. L'obiettivo principale è quello di raggiungere il massimo stato ossidativo e/o la massima assimilabilità biologica di reflui con varia complessità. Per questo le numerose variabili ed incognite caratterizzanti il trattamento devono essere adattate e ridotte ad una prova sperimentale realizzabile facilmente che possa essere associata ad un modello interpretativo il più possibile semplificato. Solitamente le prove batch su reattore bench-top, associate al modello cinetico generalizzato semplice, consentono di ricavare dati essenziali utili alla valutazione dell'efficienza-efficacia del processo CWO applicato ad un refluo specifico.

Esempio di valutazione di una cinetica di reazione

Uno degli sforzi sperimentali più importanti che si realizzano durante le prove di CWO, riguarda la ricerca di alcune informazioni sulle cinetiche di degradazione dei reflui. Tali informazioni sono fondamentali per verificare la capacità migliorativa di un catalizzatore nel processo di ossidazione e per dimensionare il reattore. Una forma generale e semplice di modello cinetico di rimozione della sostanza organica (spesso misurata parametricamente in TOC, COD, AOX, etc.) può essere descritta a mezzo della relazione:

$$-\frac{d[C]}{dt} = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} [C][O_2]^n [Catalizzatore]^p$$

Per valutazioni di prima approssimazione, vengono utilizzati anche modelli più semplici di velocità di reazione del primo ordine:

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right) = -k^* t$$

$$k^* = A \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)} \Big|_{[O_2], [Catalizzatore]=\text{cost.}}$$

C, C_0 = Concentrazione al tempo $t, t=0$ T = Temperatura (K) A = Fattore di frequenza (min^{-1})
 k^* = Velocità specifica di reazione del primo ordine (min^{-1}) ΔE = Energia di attivazione (KJ mol^{-1})
 R = Costante dei gas ($8,313 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Se la pressione parziale di ossigeno nella miscela gas-liquido è abbondante, la reazione globale è del primo ordine o vicina al primo ordine rispetto alla sostanza organica reagente. Inoltre, nelle condizioni usuali la concentrazione d'acqua è pressoché costante e l'ossigeno in largo eccesso rispetto alla richiesta stechiometrica, in questo modo l'acqua e l'ossigeno vengono inglobati nella costante specifica di reazione.

Nel seguito vengono riportati alcuni riferimenti della procedura seguita per determinare indicazioni utili sulle cinetiche di CWO nel caso di un refluo complesso proveniente da un impianto di trattamento per rifiuti speciali (refluo costituito da residui di vasche di lavaggio di processi industriali: IW). I parametri di controllo indagati nel caso specifico sono stati il COD e l' AOX (Adsorbable Organic Halogen) e come modello di riferimento è stato preso il sopraccitato modello del primo ordine.

CONDIZIONI OPERATIVE PRINCIPALI DELLA PROVA

Reattore batch da 400 ml con agitazione (600 rpm), caricato con 150ml di refluo IW, mantenuto in pressione di gas-ossigeno; quantità di catalizzatore: 1 g di catalizzatore/150 ml di soluzione; catalizzatore impiegato CeO_2 ms (ossido di cerio con area superficiale elevata); reazione effettuata a $T/P \text{ max} = 500 \text{ K}/35 \text{ bar}$. COD(iniziale)= 4500 mg/l; AOX(Iniziale)= 12 mg/l.

Dall'elaborazione dei dati ottenuti dalle prove di abbattimento dei parametri COD e AOX, in reattore batch al variare di 3 temperature (430, 470, 500 K) e 7 tempi di reazione (5, 10, 20, 30, 45, 60, 120 minuti), si sono ottenuti i parametri cinetici del modello di riferimento (Figura 3).

La sperimentazione è stata condotta con una quantità di catalizzatore costante (semplificazione del modello) ma altre sessioni di prova sono state ripetute per quantità diverse di catalizzatore (nel caso dell'esempio, con quantità minori di catalizzatore non si sono notati abbattimenti ossidativi misurabili e con quantità superiori i rendimenti di ossidazione sono rimasti pressoché invariati).

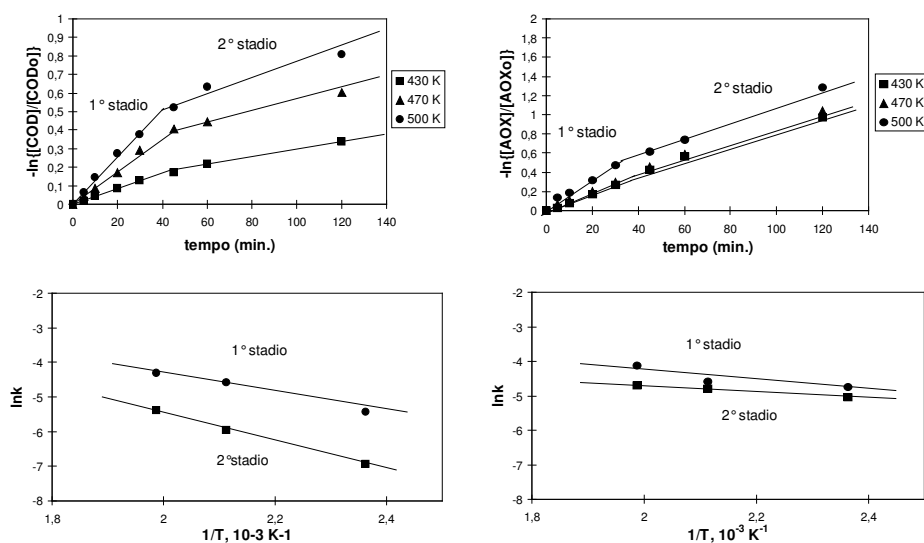


Figura 3 Esempio di elaborazione del modello semplificato: evidenza dei 2 stadi di reazione, determinazione dei parametri cinetici A e ΔE .

L'elaborazione del modello in base alle prove effettuate ha consentito un calcolo previsionale dell'abbattimento ossidativo dei parametri con il processo CWO e dunque una valutazione preventiva delle potenzialità del trattamento (Goi, 2004).

La verifica delle ipotesi del modello semplice (es. due fasi ossidative) e un confronto dei valori dei parametri ΔE e A con altre situazioni e sperimentazioni WO, ha consentito di evidenziare la complessità del refluo dal punto di vista della ossidabilità per via termica in ambiente umido (spesso, come già osservato la complessità del refluo è da attribuire alla scarsa assimilabilità biologica più che alla ossidabilità in senso stretto).

Esempi di prove su vari catalizzatori

Nella figura che segue vengono riportati i valori di abbattimento ottenuti sul parametro COD, in alcune sezioni sperimentali predisposte per testare l'efficienza-efficacia di diversi catalizzatori, durante il trattamento CWO, su un percolato di discarica (Figura 4). Per ottenere un riferimento uniforme, tutte le condizioni sono rimaste costanti durante i test. Nella stessa figura viene riportato anche il valore dell'abbattimento nell'ossidazione ad umido senza catalizzatore (Bianco).

CONDIZIONI OPERATIVE PRINCIPALI DELLA PROVA

Reattore batch da 450 ml con agitazione (600 rpm), caricato con 150ml di percolato, mantenuto in pressione di gas-ossigeno; quantità di catalizzatore: 1 g di catalizzatore/150 ml di soluzione (o 10 mL di catalizzatore /150 mL di soluzione); reazioni effettuate alla temperatura di 500 K, pressione 35 bar. COD(iniziale)= 2100 mg/l; tempo di reazione: 1 h. (Tutte le altre condizioni di funzionamento costanti e uniformi per tutte le prove)

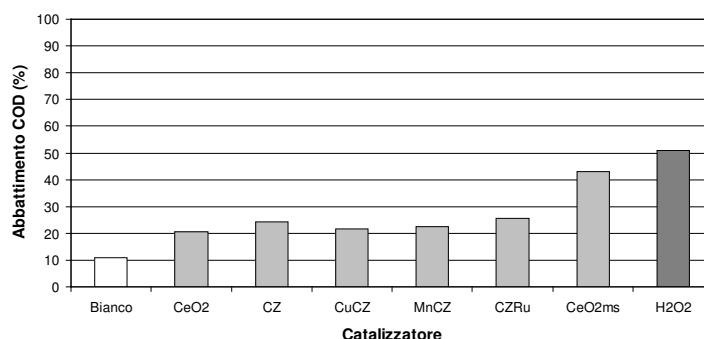


Figura 4 *Prove di rendimento catalitico di alcuni catalizzatori: CeO₂= Ossido di cerio; CZ= Ossido di cerio-zirconio; CuCZ= Ossido di rame-cerio-zirconio; MnCZ= Ossido di manganese-cerio-zirconio; CZRu= Ossido di rutenio-cerio-zirconio; CeO₂ms= Ossido di cerio ad alta area superficiale; H₂O₂= Perossido di idrogeno; Bianco= reazione senza catalizzatore.*

Dai test sperimentali si possono anche ricavare dati su alcune criticità del trattamento catalitico. In particolare, per quanto riguarda i catalizzatori eterogenei a base di ossidi, è utile controllare le variazioni di area superficiale e l'imbrattamento della superficie, in quanto queste caratteristiche influiscono direttamente sul rendimento di catalisi.

Utili allo scopo sono le misure di area superficiale durante tempi diversi e temperature diverse di reazione e la misura del contenuto di carbonio sulla superficie a mezzo di analisi elementare (Figura 5).

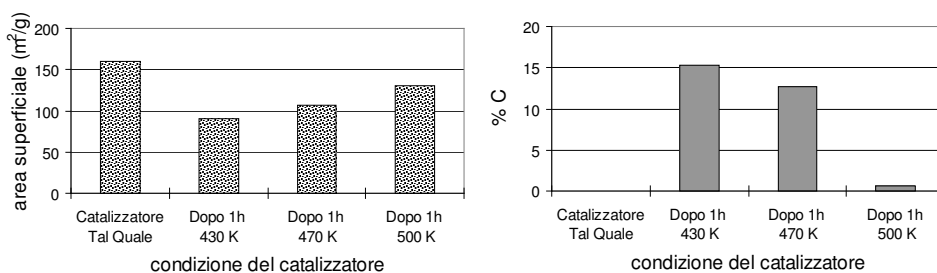


Figura 5 Aree superficiali e contenuto di carbonio di un catalizzatore eterogeneo (CeO_2/MS) dopo le reazioni di CWO su un refluo costituito da residui di vasche di lavaggio di un processo industriale.

Esempi di prove per l'abbattimento della refrattarietà biologica

Come già accennato, molto spesso la WO ed in particolare la CWO viene utilizzata per aumentare la biodegradabilità di un refluo che presenta particolari caratteristiche di tossicità e/o refrattarietà a causa della natura dei composti che contiene. In questo caso il termine "refluo complesso" può essere inteso in relazione all'impossibilità di ottenere il suo trattamento (stabilizzazione nel senso ecologico) con tecnologie semplici, tradizionali e sufficientemente diffuse, conosciute e collaudate.

Tra i metodi più interessanti per misurare la biodegradabilità di un refluo si possono citare sicuramente i test respirometrici (Roš, 1990, Orupold, 2001). La respirometria è la misura dell'andamento dell'ossigeno disciolto in una miscela costituita da una biomassa aerobica e da un substrato contenuti in un piccolo reattore controllato (respirometro) (Andreottola, 2001). Alle sollecitazioni immerse dall'esterno come substrato, la biomassa reagisce assimilandolo più o meno facilmente a seconda della specifica biodegradabilità, in corrispondenza consumerà più o meno velocemente l'ossigeno disciolto base per il suo metabolismo aerobico. Dalla respirometria si ottiene il parametro OUR (Oxygen Uptake Rate) che è molto utile per valutare l'assimilabilità biologica dei vari substrati relativa ad una caratteristica biomassa.

Se definiamo il sOUR (specific Oxygen Uptake Rate) come l'ossigeno disciolto equivalente al substrato rapportato alla concentrazione della biomassa nel respirometro, le variazioni di sOUR dalla condizione endogena stabile dopo l'iniezione del substrato nel respirometro, rappresentano una stima della assimilabilità biologica di quel substrato da parte di quella biomassa (Roš, 1993).

Nel test respirometrico in fase endogena (aerazione nel respirometro interrotta durante la prova) il $sOUR_{max}$ può essere ottenuto dal grafico della fase endogena in corrispondenza del punto di immissione del substrato (Figura 6).

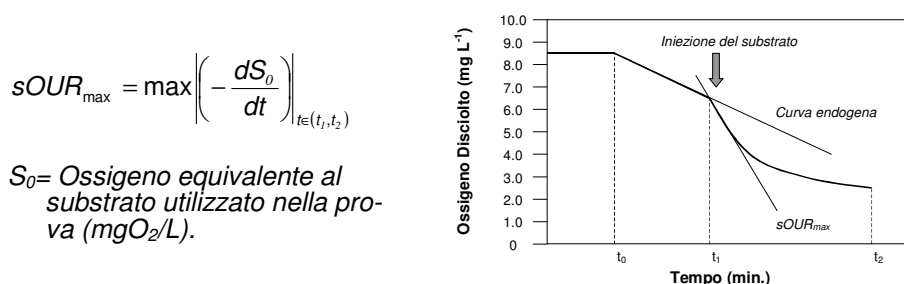


Figura 6 Definizione del parametro $sOUR_{max}$ per stimare la biodegradabilità.

L'incremento della biodegradabilità tra substrati (es. trattati in WO) può essere valutato, in prima approssimazione, dal confronto tra i valori di $sOUR_{max}$ in semplici test respirometrici. Nella Figura 7 si riportano i risultati ottenuti in due prove di CWO, a diverse temperature, con i riferimenti ai valori di $sOUR_{max}$ ricavati con lo stesso assetto respirometrico. (*Volume respirometro = 1 L; concentrazione della biomassa = 1500 mgVSS/L; nitrificazione inibita; temperatura mantenuta a 290 K; quantità di substrato (percolato di discarica) iniettata = 10 mL*).

Nel caso specifico si può notare che alle basse temperature il catalizzatore omogeneo H_2O_2 sembra avere migliori rendimenti nell'aumento della biodegradabilità stimata per via respirometrica, mentre con il catalizzatore eterogeneo CeO_2ms si raggiungono i più elevati valori di $sOUR_{max}$. Prove di questo tipo consentono di fare delle valutazioni specifiche sulla capacità dei catalizzatori di incrementare l'assimilabilità biologica dei reflui complessi e dunque rappresentano una fase importante nelle procedure sperimentali di assetto del processo di ossidazione ad umido catalitica.

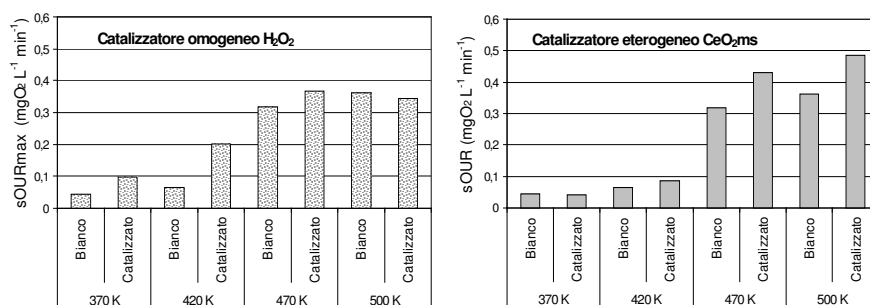


Figura 7 Incremento della biodegradabilità respirometrica durante le prove CWO su di un percolato di discarica; catalizzatori utilizzati: CeO_2ms e H_2O_2 .

Costi dell'ossidazione ad umido catalitica

I costi dell'ossidazione ad umido sono di fatto molto impegnativi e forse questo aspetto economico non irrilevante ha frenato molto la diffusione del processo a grande scala. D'altra parte le prospettive di dover affrontare sempre più stringenti regole ambientali, stimolano sempre maggiori investimenti in tecnologie "distruttive e stabilizzanti" e la WO in questo senso può giocare un ruolo fondamentale.

I costi della CWO sono legati alla struttura di impianto (in presenza di sostanze corrosive i costi possono essere molto elevati perché è necessario utilizzare materiali speciali), ai consumi energetici ordinari (consumo di energia per la compressione, il riscaldamento e per il trattamento delle emissioni di sfianto), al catalizzatore (costi molto vari a seconda del catalizzatore) e alla gestione manutentiva.

Stime di prima approssimazione dei costi di struttura per un sistema capace di trattare 1-3 m³/h di refluo si aggirano intorno a 2-4 M €.

Bibliografia

Andreottola G., Foladori P., Gelmini A., Ziglio G. (2001) *Respirometria applicata alla depurazione. Principi e metodi*. Laboratorio di Ingegneria Sanitaria Ambientale, Università di Trento.

Bertanza G., Collivignarelli C., Zanaboni S., Galessi R. (2006) Pre-trattamento di rifiuti liquidi mediante ossidazione ad umido: influenza dei parametri di processo. *IA-Ingegneria Ambientale*, XXXV(6), pp 295-303.

Ellis C.E. (1994) Taiwan refineries adopt wet air oxidation to treat spent caustic liquors. *Hazmat World*, 3, 37.

- Flynn B.L. (1976) Swiss mill is trying wet air oxidation to get rid of sludge and recover filler. *Paper Trade J.*, May 1.
- Futakawa M., Takahashi H., Inoue G. and Fujioka T. (1993) Treatment of concentrated cyanide wastewater. In: *Proceedings of the IDA/WRPC World Conference on Desalination and Water Treatment*, Yokohama/Japan, November 3-6, Vol. II, pp505-512.
- Gallezot P., Laurain N., Isnard P. (1996) Catalytic wet-air oxidation of carboxylic acids on carbon-supported platinum catalysts. *Appl. Cat. B: Environ.*, 9(1-4), L11-L17.
- Goi D., de Leitenburg C., Trovarelli A., Dolcetti G. (2004) Catalytic wet-oxidation of a mixed liquid waste: COD and AOX abatement. *Environ. Technol.*, 25, pp. 1397-1403.
- Holzer K., Horak O. and Lawson J.F. (1992) LOPROX[®]: A flexible way to pretreat poorly biodegradable effluents. In: *Proceedings of the 46th Purdue Industrial Waste Conference*.
- Imamura S. (1999) Catalytic and noncatalytic wet oxidation. *I&EC Res.*, 38, pp 1743-1753.
- Levec J. (1997) Wet oxidation processes for treating industrial wastewaters. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 11(1), pp47-58.
- Li L, Chen P., Gloyna E.F. (1991) Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds. *AIChE Journal*, 37, pp 1687-97.
- Lin S.H., Ho S.J., Wu C.L. (1996) Kinetic and Performance Characteristics of Wet Air Oxidation of High-Concentration Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, pp. 307-314.
- Lin S. H. and Wu Y.F. (1996) Catalytic wet air oxidation of phenolic wastewaters. *Environ Technol.*, 17, pp175-181.
- Luck F. (1996) A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catal. Today*, 27(1-2), pp 195-202.
- Luck, F. (1999) Wet Air Oxidation: Past, Present and Future, *Catalysis Today*, 53, pp 81-91.
- Mishra V.S., Mahajani V.V. and Joshi J.B. (1995) Wet Air Oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, pp 2-48.
- Orupöld K., Masirin A., Tenno T. (2001) Estimation of biodegradation parameters of phenolic compounds on activated sludge by respirometry, *Chemosphere*, 44, pp 1273-1280.
- Patria L., Maugans C., Ellis C., Belkhodja M., Cretenot D., Luck F. and Copa B. (2004) *Wet air oxidation processes*. In: *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, S. Parson Editor, IWA Publishing.
- Roš M., (1993) *Respirometry of activated sludge*, Technomic publishing co. inc., Basel, Switzerland.
- Roš M., Zagorc-Koncan J., Dular M., Pompe M. (1990) Respirometric determination of wastewater biodegradation in biological treatment plants, *Z. Wasser Abwasser Forsch.*, 23, pp 236-240.
- Seiler G.S. (1987) Twenty-five years of sludge management by wet oxidation. *Sludge Manage. Ser.*, 17, 100.
- Shende R.V., Levec J. (2000) Subcritical aqueous-phase oxidation kinetics of acrylic, maleic, fumaric, and muconic acids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (1), pp 40-47.
- Wilhelmi A.R., and Knopp P.V. (1979) Wet air oxidation - an alternative to incineration. *Chem. Eng. Progr.*, 8, pp 46-52.
- Zhang Q. and Chuang K.T. (1998) Kinetic of wet oxidation of black liquor over a Pt-Pd-Ce-Alumina catalyst. *Appl. Cat. B: Environ.*, 17, pp 321-332.
- Zimmermann F.J. (1958) New waste disposal process. *Chem. Eng.*, 25, pp 117-120.