

بررسی استفاده از فرایند اکسایش پیشرفته در حذف ترکیب‌های نیتروژن دار از شیرابه کارخانه کمپوست اصفهان

بهرروز کریمی

اراک، دانشگاه علوم پزشکی اراک، دانشکده بهداشت

محمد حسن احرامپوش*⁺، اصغر ابراهیمی، مهدی مختاری

یزد، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، دانشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط

چکیده: تصفیه پساب‌های قوی دارای ترکیب‌های نیتروژن دار مانند شیرابه زباله یکی از کاربردهای فرایند اکسایش مرطوب با هوا (WAO) می‌باشد. هدف از این پژوهش تعیین راندمان روش اکسایش مرطوب با هوا در حذف آمونیاک از شیرابه زباله شهری اصفهان می‌باشد. شیرابه کارخانه کمپوست اصفهان که دارای ترکیب‌های نیتروژن دار فراوانی است با فرآیند اکسایش مرطوب با هوا در درجه گرمای بالا (300°C - 100) و فشار (10bar) و تزریق اکسیژن ملکولی به عنوان اکسید کننده، تصفیه شد. نتیجه‌ها نشان داد که در دمای 300°C و زمان ماند 30 دقیقه راندمان حذف $54.6\% \text{NH}_3$ درصد و راندمان تولید نیترات 58.9 درصد می‌باشد. در این شرایط بیشترین راندمان حذف آمونیاک و تولید نیترات وجود دارد. به طور کلی میانگین راندمان تولید NO_3 در این فرایند 58.9 - 32.5 درصد می‌باشد. با افزایش دما، تجزیه بیشتر مواد آلی انجام شده و آمونیاک بیشتری تولید می‌شود. همچنین با افزایش دما و کاهش زمان ماند، اکسایش آمونیاک به نیترات افزایش یافته و نیترات تولید می‌شود. از این روش می‌توان به منظور پیش تصفیه پساب‌های صنعتی و شیرابه با مقادیر بالای آمونیاک استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: شیرابه، کارخانه کمپوست، اکسایش با هوای مرطوب، آمونیاک.

KEY WORDS: Leachate, Composting factory, Wet air oxidation, Ammonia.

مقدمه

و به دلیل بار منفی، به آسانی توسط آب آبیاری یا بارندگی از خاک شسته شده و به آبهای زیرزمینی منتقل شده و باعث آلودگی آنها می‌شود. از پیامدهای زیان بار نیترات، ورود آن به آبهای سطحی مانند دریاها و دریاچه ها می‌باشد. که در اثر آلودگی محیط‌های آبی به نیترات و اختلالات اکولوژیکی ظهور پیدا می‌کند که پیامد آن حذف زندگی آبزیان به دلیل کمبود اکسیژن است [۳،۲].

آمونیاک (NH_3) و ترکیب‌های نیتروژن دار به فراوانی در شیرابه زباله وجود دارد. حذف آمونیاک از پساب صنایع و شیرابه زباله دارای اهمیت است. در چند دهه اخیر، مصرف کودهای نیتروژن دار (دارای یون‌های آمونیوم و نیترات) و رشد سریع صنعت بدون توجه به اثرهای آنها بر ویژگی‌های خاک و آب باعث افزایش آلودگی محیط زیست شده است. نیترات به عنوان بیشترین شکل نیتروژن

+E-mail: ehrampoush@ssu.ac.ir

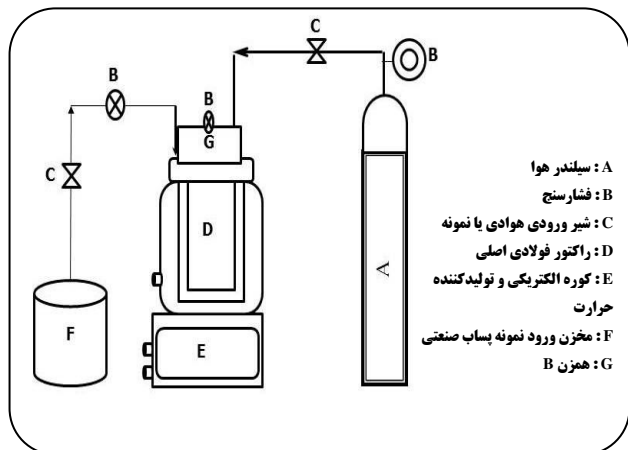
*عهدده دار مکاتبات

از هیدروژن پراکسید در دما و فشار کمتر از حد دمای بحرانی آب استفاده می‌شود. فرایند WPO به منظور کاهش هزینه‌های بهره برداری و نیز افزایش راندمان حذف و نیز غلبه بر مشکل‌های انتقال جرم اکسیژن به داخل مایع، در طی فرایند WAO توسعه یافته است [۱۰]. فرایند اکسایش مرطوب (WAO) در اساس به منظور حذف ترکیب‌های آلی با غلظت بالا به کار رفته است. در این فرایند ترکیب‌های آلی در دمای بین ۱۰۰ تا ۳۰۰°C و فشار ۰/۵ تا ۲۰ MPa به ترکیبات حد واسط با زنجیره بسیار کوتاه‌تر تبدیل می‌شوند. در نتیجه، تجزیه زیستی آن در طی فرایندهای بعدی به راحتی صورت می‌پذیرد. به هر حال آمونیاک نیز به عنوان فرآورده‌ی جانبی این فرایند تولید خواهد شد. اما با انجام اصلاح فرایند و استفاده از روش‌های کاتالیستی می‌توان از غلظت بیشتر از ۶۰۰ mg/L آن کاست و در نتیجه سمیت پساب به دست آمده از WAO را کاهش داد [۱۱]. روش‌های اکسایش پیشرفته در حذف ترکیب‌های نیتروژن دار، می‌تواند در صنایع پتروشیمی و تولید اوره و آمونیاک دارای اهمیت باشد. در فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs)، ترکیب‌های ناپایدار همانند ترکیب‌های آلی و آمونیاک در طی روند اکسایش به فاز دیگری تبدیل می‌شوند [۱۲]. حذف مؤثر آمونیاک در فرایندهای غیر کاتالیستی WAO در فشار بیش از ۵ MPa و دماهای بالاتر از ۲۵۰°C می‌تواند صورت گیرد. از فرایندهای کاتالیستی برای بهبود روند اکسایش مواد آلی و آمونیاک می‌توان استفاده کرد. مطالعه‌های *Levec* و *Pintar* در سال ۱۹۹۵ میلادی نشان داد که در حضور کاتالیست‌های همگن، حذف ترکیب‌های آلی و نیتروژن دار در طی این فرایند بهتر صورت می‌گیرد [۱۳]. همچنین *Deiber* و همکاران، در ۱۹۸۵ میلادی از کاتالیست‌های ناهمگن همانند Mn/Ce (۱ مولار به ۱ مولار) و Co/Bi برای تبدیل آمونیاک به سایر شکل‌ها استفاده کردند، این کاتالیست‌ها نسبت به دمای ۲۶۰°C و فشار ۴ MPa حساسیت بیشتری نشان دادند در مطالعه‌های همانند، بهترین نسبت وزنی Mn/Ce ۷ مولار به ۳ مولار تعیین شد [۱۴]. در این مطالعه به بررسی راندمان حذف روش WAO در حذف آمونیاک پرداخته شد. هدف از انجام این مطالعه به کارگیری روش‌های نوین اکسایش پیشرفته در تصفیه شیرابه و پساب‌های قوی و نیز مقایسه راندمان و مقدارهای تغییرهای غلظت آمونیاک و نیترات در نمونه واقعی شیرابه زباله کارخانه کمپوست اصفهان می‌باشد.

شیرابه زباله یکی از مایع‌های بسیار آلوده و سمی است که موجب اثرهای ناخواسته‌ای بر محیط زیست و سلامتی می‌شود [۴]. در کنترل، جمع آوری، دفع و تصفیه این آلاینده بایستی دقت ویژه‌ای شود زیرا نبود تصفیه، جمع آوری و دفع درست آن موجب آلودگی شدید آب‌های زیرزمینی، آب‌های سطحی و خاک به ترکیب‌های آلی سمی و مقاوم در برابر تجزیه زیستی، ترکیب‌های نیتروژن دار و ترکیب‌های آروماتیک و فنلی شده و موجب تهدید زندگی انسان و جانداران آبی می‌شود [۵، ۶]. مقدارهای بالای COD بین ۲۰۰۰۰-۲۰۰۰۰۰ mg/L و کم بودن مقدارهای BOD_۵ منجر به کاهش نسبت BOD_۵/COD می‌شود. همچنین مقدارهای بالای نیتروژن آمونیاکی (۲۰۰۰-۵۰۰۰ mg/L)، وجود انواع فلزهای سنگین و ترکیب‌های گزنویوتیک نشان دهنده شدت بالای آلودگی این مایع غلیظ است [۷]. استفاده از روش‌های اکسایش پیشرفته (AOPs) در تصفیه پساب‌های آلوده به ترکیب‌های نیتروژن دار بسیار کارا و مفید می‌باشد. طبق تعریف *Glaze* در سال ۱۹۸۷ میلادی فرایندهای AOPs، فرایندهای تصفیه‌ای هستند که اکسایش ترکیب‌های گوناگون در بازه‌ی دما و فشار آب انجام می‌شود و در طی آن رادیکال هیدروکسیل به مقدار کافی برای تصفیه آب تشکیل می‌شود. رادیکال هیدروکسیل تولیدی عامل تخریب آلاینده‌ها می‌باشد [۸]. از فرایندهای AOPs می‌توان به ازن‌زنی، فنتون، فتوفنتون و اکسایش مرطوب اشاره کرد. این فرایندها در معدنی شدن ترکیب‌های آلی و تجزیه آنها به ترکیب‌های بسیار ساده‌تر دارای نتیجه‌های دلخواهی است [۹]. در میان این روش‌ها فرایندهای اکسایش فوق بحرانی آب (SCWO)^(۱) - اکسایش تحت بحرانی^(۲) یا اکسایش با هوای مرطوب (WO)^(۳) و اکسایش مرطوب با هیدروژن پراکسید به تازگی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این فرایندها شرایط بهره برداری و غلظت آلاینده‌ها بسیار متفاوت با روش‌های AOPs می‌باشد و اغلب برای پساب‌های بسیار قوی (COD بیش از ۱۰۰۰۰ mg/L) مانند تصفیه پساب صنایع و شیرابه زباله در دما و فشار بالا به کار می‌رود. بنابراین هزینه این روش‌ها نیز زیاد خواهد بود. SCWO در شرایط بحرانی آب انجام می‌گیرد (T ≥ ۳۷۵°C and P ≥ ۲۲/۱ MPa) [۷]. اما روش‌های WO در بازه‌ی دمایی ۱۰۰-۳۰۰°C و فشار ۰/۵-۲۰ MPa انجام می‌گیرد استفاده از اکسیژن به عنوان عامل اکسایش در این دو فرایند (SCWO و WO) رایج است. همچنین در فرایند WPO

بخش تجربی

نمونه برداری شیرابه



شکل ۱- شمایی از فرایند اکسایش مرطوب با هوا.

نمونه‌های شیرابه از برکه جمع آوری شیرابه کارخانه کمپوست اصفهان در بهار و تابستان سال ۱۳۸۸ جمع آوری شد. نمونه‌های جمع آوری شده در 4°C نگهداری شده و پس از انتقال به آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی یزد مورد آزمایش قرار گرفتند. واحد آزمایشگاهی به‌طور عمده شامل یک مخزن تحت فشار از جنس فولاد (ضد زنگ) به حجم ۳L می‌باشد. این مخزن می‌تواند فشار تا ۱۰۰ بار و دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد را تحمل کند. از کپسول هوا برای تأمین اکسیژن و نیز تأمین فشار تا ۱۰bar استفاده شد. برای تأمین گرمای مورد نیاز از گرم کننده مجهز به هم زن مغناطیسی استفاده شد. نمونه به حجم ۱۵۰۰cc به راکتور فولادی (ضد زنگ) وارد شد و در سه دمای ۱۰۰، ۲۰۰ و 300°C و در سه زمان ماند ۳۰، ۶۰، ۹۰ دقیقه، فرایند انجام گرفت. شکل ۱ شمایی از فرایند اکسایش مرطوب با هوا را نشان می‌دهد.

روش آزمایشگاهی

آزمایش‌های NH_3 و NO_3 طبق روش‌های C-۵۲۲۰ و B-۵۲۱۰ موجود در روش استاندارد برای آزمایش‌های آب و پساب انجام گرفت. نیتروژن آمونیاکی ($\text{NH}_3\text{-N}$) با روش نسلر و روش رنگ سنجی با استفاده از اسپکتروفتومتر انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

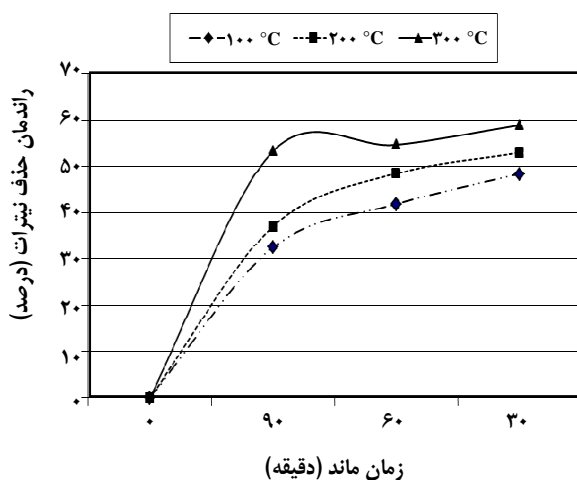
در این مطالعه، راندمان حذف NH_3 و NO_3 در زمان‌های ماند ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و دماهای ۱۰۰، ۲۰۰ و 300°C و فشار اکسیژن ۱۰ بار مورد بررسی قرار گرفت. در جدول ۱ ویژگی‌های کیفی شیرابه خام آمده است. مقدار متوسط غلظت NH_3 در شیرابه خام 3 mg/L است. شکل ۲ نشان دهنده راندمان حذف آمونیاک با تغییر دما و زمان ماند، در این فرایند است. همانگونه که دیده می‌شود در دمای 300°C و زمان ماند ۳۰ دقیقه راندمان حذف NH_3 ، ۵۴٫۶ درصد می‌باشد. که بیشترین راندمان حذف می‌باشد. به طور کلی با افزایش زمان ماند در یک دمای ثابت بر مقدار آمونیاک افزوده شده است. بیشترین غلظت NH_3 در کمترین دما یعنی دمای 100°C و بیشترین زمان ماند (۹۰ دقیقه) وجود دارد. همانگونه که دیده می‌شود با افزایش دما و کاهش زمان ماند، راندمان حذف آمونیاک افزوده می‌شود به طوری که در دمای 100°C

و زمان ماند ۹۰ دقیقه، راندمان حذف به ۶ درصد می‌رسد که کمترین راندمان حذف مربوط به آمونیاک است. این بیانگر افزایش مقدار $\text{NH}_3\text{-N}$ با افزایش پارامترهای بهره برداری است. وجود ترکیب‌های آلی نیتروژن دار از جمله پروتئین‌ها در شیرابه خام و تجزیه و استخراج گروه‌های آمین در دما و فشار بالا منجر به تشکیل دوباره $\text{NH}_3\text{-N}$ و افزایش غلظت این ترکیب همراه با افزایش زمان ماند منجر می‌شود [۱۲]. ولی به هر حال در دماهای پایین‌تر حذف NH_3 بسیار کمتر است. افزایش تولید آمونیوم و حذف بیشتر COD در دماها و زمان‌های واکنش بیشتر دیده می‌شود. شکل ۲ نشان دهنده راندمان حذف آمونیاک توسط فرایند WAO می‌باشد. همچنین مقدار متوسط غلظت NO_3 از 245 mg/L در شیرابه خام به مقدارهای $324/5$ تا 389 mg/L در دماهای گوناگون افزایش یافت. بیشترین درصد (راندمان) تولید NO_3 در زمان ماند ۳۰ دقیقه و در دمای 300°C ، $58/9$ درصد به دست آمد. در این دما و زمان واکنش (300°C و ۳۰ دقیقه)، بیشترین راندمان تولید NO_3 به وجود دارد. به طور کلی میانگین راندمان تولید NO_3 در این فرایند $32/5$ – $58/9$ درصد می‌باشد. شکل ۳ نتیجه‌های مربوط به راندمان تولید نیترات (NO_3) توسط فرایند WAO در سه دمای ۱۰۰، ۲۰۰ و 300°C و فشار اکسیژن ۱۰ بار را نشان می‌دهد.

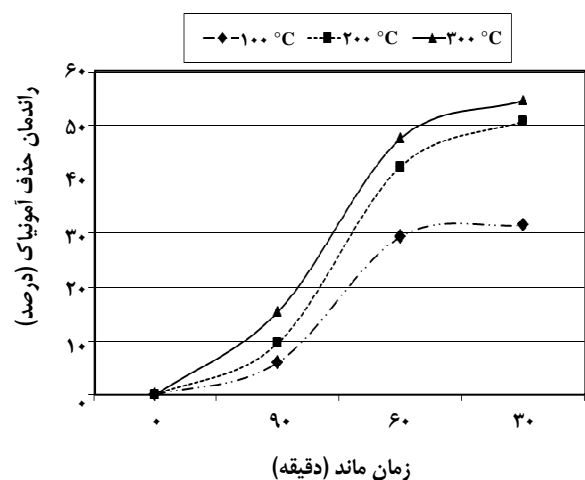
HUANG و همکاران (۲۰۰۱ میلادی) در مطالعه‌ای به بررسی حذف نیتروژن از پساب توسط روش اکسایش مرطوب بدون کاتالیست و با کاتالیست پرداختند. در این پژوهش دیده شد که آمونیاک تولیدی در طی فرایند ۱۰۰–۸۰ درصد به NO_3 تبدیل می‌شود. مقدار تولید نیتريت هم بسیار کم است.

جدول ۱- غلظت میانگین، بیشترین و کمترین شیرابه خام.

غلظت					نام ترکیبها
انحراف معیار	میانگین	بیشترین	کمترین	تعداد	
۶۷۳٫۹	۱۹۱۹٫۴۸	۳۰۲۱	۱۰۰۰	۲۵	NH ₃ (mg/l)
۵۱٫۰۵	۲۰۴٫۱۵۸	۳۰۶	۱۰۰	۲۵	NO ₃ (mg/l)
۱۰۷۹٫۹	۵۲۳۱٫۲۵	۶۶۰۰	۳۳۰۰	۲۵	TSS(mg/l)
۰٫۵۷	۷٫۰۸	۷٫۸	۶٫۳	۲۵	pH
۵۵٫۰۹	۹۳۸٫۸	۹۹۸	۷۸۵	۲۵	هدایت الکتریکی (ms/cm)



شکل ۳- راندمان تولید نیترات توسط فرایند WAO.



شکل ۲- راندمان حذف آمونیاک توسط فرایند WAO.

طبق این مطالعه، آمونیاک یکی از فراورده‌های جانبی به دست آمده از فرایند اکسایش مرطوب می‌باشد، این فرایند برای پساب‌های با آمونیاک بالاتر از ۶۰۰ mg/L مناسب است. اما راندمان حذف آن در دما و فشار کم زیاد نیست. در فرایندهای بدون کاتالیست با فشار بیش از ۵MPa و دمای بالاتر از ۲۴۰ °C راندمان تولید آمونیاک افزایش می‌یابد. اما از فرایندهای کاتالیستی می‌توان برای انتخاب آمونیاک از محیط استفاده کرد. در pHهای بالاتر نسبت NH₃/NH₄ موجود در محلول افزایش می‌یابد، در فرایندهای غیر کاتالیستی بیشترین راندمان حذف ۲۰ درصد می‌باشد. با افزایش زمان ماند و دما بر مقدار آمونیاک در فرایند غیر کاتالیستی افزوده می‌شود، ولی در فرایندهای کاتالیستی از مقدار آمونیاک کاسته می‌شود [۱۶].

آزمون آماری آنوا با $\alpha = 0.05$ اختلاف معنی داری را بین دماهای گوناگون و کاهش غلظت آمونیاک نشان می‌دهد.

با به کارگیری کاتالیست در دمای ۱۳۰°C، درصد بالایی از آمونیوم (۹۰ درصد) به نیترژن تبدیل خواهد شد [۱۳].

Kaewpuang و همکاران (۲۰۰۳ میلادی) در مطالعه‌ای که برای حذف آمونیوم به وسیله فرایند اکسایش مرطوب با هوا صورت گرفت به این نتیجه رسیدند که می‌توان با به کارگیری کاتالیست Ni در دمای ۵۰۳ °K و زمان ماند ۲h و فشار ۲MPa، تا ۲۰ درصد آمونیاک را حذف کرد. با افزایش زمان ماند در این مطالعه بر مقدار تشکیل یون نیترات و در شرایط قلیایی بر راندمان حذف آمونیاک افزوده می‌شود. در زمان ماند ۵ ساعت غلظت آمونیاک ۸۰mg/۱۰۰mL بود که پس از ۳۰ ساعت به ۶۰mg/۱۰۰mL رسید و غلظت نیترات از ۲۰mg/۱۰۰mL به ۸۰mg/۱۰۰mL افزایش یافت [۱۵].

Chang و همکاران (۲۰۰۳ میلادی) برای حذف آمونیاک از محلول‌ها، از فرایند کاتالیستی اکسایش مرطوب استفاده کردند.

تولید می‌شود و در این دما قدرت اکسایش در راکتور نیز افزوده می‌شود بنابراین آمونیاک اکسید شده و تبدیل به نیترات می‌شود و همزمان با افزایش تولید آمونیاک بر مقدارهای نیترات نیز افزوده می‌شود. از محدودیت‌های این روش‌ها می‌توان به کاهش pH در طی فرایند و نیاز به تنظیم pH قبل از فرایند بعدی و افزایش مقدار هدایت الکتریکی (EC) اشاره نمود. این امر می‌تواند منجر به خوردگی جدار راکتور شود. نتیجه‌های این مطالعه نیز به خوبی تأثیر استفاده از این روش را در شکستن ترکیب‌های بزرگ و حلقوی موجود در شیرابه را نشان داد. با این حال برای ارزیابی نهایی این روش باید مطالعه‌های همانندی بر روی پساب‌ها و نمونه‌های گوناگون شیرابه با افزودن کاتالیست و بدون کاتالیست انجام شود. در مطالعه‌های بعدی به دنبال کاهش بیشتر پارامترهای بهره برداری (دما، فشار و زمان ماند) و افزایش راندمان حذف آمونیاک با استفاده از روش‌های کاتالیستی نظیر استفاده از کاتالیست نیکل و ترکیب‌های گوناگون آهن هستیم.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۸/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۷/۱۰

با ضریب اطمینان (۹۵٪) مقدار $P = 0.005$ به دست آمد. در زمان‌های ماند گوناگون نیز نتیجه‌ها معنادار بود ولی مقدارهای P بیشتر ($P = 0.03$) بود.

نتیجه گیری

یکی از تلاش‌های پژوهشگران در زمینه تصفیه شیرابه یافتن روشی مناسب برای کاهش بار آلی و آمونیاک بوده است. از آنجا که روش WAO موجب کاهش سمیت شیرابه می‌شود، در نتیجه در صورت اصلاح راکتور می‌تواند کاربرد فراوانی در پیش تصفیه پساب‌های غلیظ که پتانسیل آلودگی آنها بسیار بالاست، داشته باشد. در ادامه پژوهش‌های قبلی روی روش WAO، در این مطالعه ارزیابی راندمان حذف ترکیب‌های نیتروژن دار انجام شد. نتیجه‌های مطالعه نشان داد که با افزایش دما از ۱۰۰ به ۳۰۰°C راندمان حذف آمونیاک افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش زمان ماند از ۳۰ به ۹۰ دقیقه راندمان حذف آمونیاک کاهش می‌یابد. یعنی با افزایش زمان ماند با تجزیه بیشتر مواد آلی، آمونیاک کمتری حذف می‌شود. همچنین در این مطالعه با افزایش دما و کاهش زمان ماند، نیترات بیشتری تولید می‌شود. همانگونه که بیان شد، در دماهای بالاتر آمونیاک

مراجع

- [1] Barton P.K., Atwater J.M, Nitrous Oxide Emissions and Anthropogenic Nitrogen in Wastewater and Solid Waste, *J. Environ. Eng.*, **128** (2), p. 137 (2002).
- [2] Kapoor A., Viraraghavan T., Nitrate Removal from Drinking Water-Review, *J. Environ. Eng.*, **123** (4), p. 371 (1997).
- [3] Julia W. Gaskin. Paul F. Vendrell, Jorgeh. Atilas, "Your Household Water Quality: Nitrate in Water", The University of Georgia, Cooperative Extension Service (2003).
- [4] Ghaly A.E., Kamal M.A., Mahmoud N.S., Cote R., Treatment of Landfill Leachate Using Limestone/Sandstone Filters under Aerobic Batch Conditions, *American Journal of Environmental Sciences*, **3**(2), p. 43 (2007).
- [5] Ozturk I., Altinbas M., Koyuncu I., Arikian O., Gomec-Yangin C., Advanced Physico-Chemical Treatment Experiences on Young Municipal Landfill Leachates, *Waste Management*, **23**(5), p. 441 (2003).
- [6] Kurniawan T.A., Lo W.H., Chan G.Y.S., Degradation of Recalcitrant Compounds from Stabilized Landfill Leachate Using A Combination of Ozone-GAC Adsorption Treatment, *Journal of hazardous materials*, **137**(1), p. 443 (2006).

- [7] Kurniawan T.A., Lo W., Chan G.Y.S., Physico-Chemical Treatments for Removal of Recalcitrant Contaminants from Landfill Leachate, *Journal of hazardous materials*, **129**(1-3), p. 80 (2006).
- [8] McCasland, Margaret, Nancy M. Trautmann, Keith S. Porter, Robert J. Wagenet. "Nitrate: Health Effects in Drinking Water". Cornell Cooperative Extension Service, Fact Sheet, p.400.02 (2008).
- [9] Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H., The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and UV-Radiation, *Ozone Sci. and Engng.*, **9**(5), p. 335 (1987).
- [10] Volk C., Roche P., Joret J.-C., Paillard H., Comparison of the Effect of Ozone, Ozone-Hydrogen Peroxide System and Catalytic Ozone on the Biodegradable Organic Matter of a Fulvic Acid Solution, *Water Research*, **31**(3), p. 650 (1997).
- [11] Thomason T.B., Modell M., Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes, *Hazardous waste*, **1**(4), p. 453 (1984).
- [12] Kritzer P., Dinjus E., An Assessment of Supercritical Water Oxidation (SCWO) Existing Problems, Possible Solutions and New Reactor Concepts, *Chemical Engineering Journal*, **83**(3), p. 207 (2001).
- [13] Huang T.L., Macinnes J.M., Cliffe K.R., Nitrogen Removal from Wastewater by a Catalytic Oxidation Method, *Wat. Res.*, **35** (9), p. 2113 (2001).
- [14] Deiber G., Foussard J.N., Debellefontaine H., Removal of Nitrogenous Compounds by Catalytic Wet Air Oxidation, Kinetic Study. *Environ. Pollution.*, **96** (3), p. 311 (1997).
- [15] Kaewpuang-Ngam S., Selective Wet-Air Oxidation of Diluted Aqueous Ammonia Solutions Over Supported Ni Catalysts, *Journal of Environmental Engineering*, **12**(2), p. 778 (2004).
- [16] Hung C.M., Lou J.C., Lin C.H., Removal of Ammonia Solutions Used in Catalytic Wet Oxidation Processes, *Water Research*, **28**(5), p. 989 (2003).