



ПРОЦЕССЫ И МАШИНЫ АГРОИНЖЕНЕРНЫХ СИСТЕМ / PROCESSES AND MACHINES OF AGROENGINEERING SYSTEMS

УДК 631.879.34

DOI: 10.15507/0236-2910.028.201802.207-221



Адсорбционно-окислительная технология переработки сточных вод предприятий агропромышленного комплекса

**А. Ю. Измайлов, Я. П. Лобачевский*, А. В. Федотов,
В. С. Григорьев, Ю. С. Ценч**

*ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр
ВИМ» (г. Москва, Россия)*

**vim@vim.ru*

Введение. В процессе производства и переработки на предприятиях агропромышленного комплекса сельскохозяйственной продукции образуется большое количество отходов, в частности сточных вод. Практически все компоненты этих стоков, имеющие органическую природу, можно эффективно перерабатывать в условиях сверхкритического водного окисления с получением тепловой и электрической энергии. Для этого требуется предварительное концентрирование органических примесей, осуществить которое можно адсорбционным методом. Целью работы является исследование адсорбционной очистки сточных вод с применением наноструктурного бемита и отходов предприятий агропромышленного комплекса с последующей переработкой полученного осадка в условиях сверхкритического водного окисления. Такая технология очистки является новшеством и в отличие от традиционных методов обеспечивает более эффективную переработку сточных вод.

Материалы и методы. Для проведения эксперимента в качестве адсорбентов использовали наноструктурный бемит и отходы предприятий агропромышленного комплекса (лузга гречихи и риса) и коксового производства. Поровую структуру адсорбентов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Содержание органических веществ оценивали по показателю химического потребления кислорода. Размер кристаллитов и фазовый состав бемита определяли методом рентгено-скопии. Адсорбцию органических примесей исследовали на пробах кислой молочной сыворотки и образцах стоков фермы крупного рогатого скота и свинофермы, а также спиртовой барды.

Результаты исследования. Экспериментальные исследования показали, что лузга гречихи, риса и отходы коксового производства являются наноструктурными материалами. Наиболее эффективной для измельчения данных материалов является ножевая мельница. Получены изотермы адсорбции органических примесей сточных вод на гречневой лузге и отходах коксового производства. Установлено, что качество очистки стоков возрастает с увеличением площади удельной поверхности и содержания частиц порошка бемита и времени его перемешивания.

Обсуждение и заключения. Исследованные наноструктурные порошки обладают сорбционной емкостью по отношению к растворенным органическим веществам и могут быть эффективно использованы для очистки сточных вод сельскохозяй-

ственных и перерабатывающих предприятий и концентрирования загрязняющих веществ. Последующее окисление насыщенного органикой адсорбента в условиях сверхкритического водного окисления обеспечивает полную регенерацию бемита и переработку органических веществ с получением очищенной воды и избыточной энергии, что перспективно для решения проблемы энергоэффективной очистки стоков предприятий агропромышленного комплекса.

Ключевые слова: органические примеси, наноструктурный бемит, адсорбция, сточные воды, молочная сыворотка, суспензия, гречишная лузга, отходы коксового производства, сверхкритическое водное окисление

Для цитирования: Адсорбционно-окислительная технология переработки сточных вод предприятий агропромышленного комплекса / А. Ю. Измайлов [и др.] // Вестник Мордовского университета. 2018. Т. 28, № 2. С. 207–221. DOI: <https://doi.org/10.15507/0236-2910.028.201802.207-221>

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по Соглашению о предоставлении субсидии № 14.607.21.0126 от 27.10.2015; уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60715X0126.

Adsorption-Oxidation Technology of Wastewater Recycling in Agroindustrial Complex Enterprises

A. Yu. Izmaylov, Ya. P. Lobachevskiy*, A. V. Fedotov,
V. S. Grigoryev, Yu. S. Tsench

*Federal Scientific Agro-Engineering Center VIM
(Moscow, Russia)*

*vim@vim.ru

Introduction. A large amount of wastewater is generated in processing of agricultural produce at agroindustrial enterprises. Almost all components of these effluents have an organic nature and can be efficiently processed under supercritical water oxidation to produce thermal and electrical energy. This requires a preliminary concentration of organic impurities, which can be carried out by adsorption method. This paper explores the possibility of adsorption wastewater treatment with nano-structured boehmite and wastes of agricultural enterprises with subsequent processing of the resulting sludge under supercritical water oxidation. Such a combination of adsorption purification of waste water from organic contaminants and their subsequent utilization in conditions of supercritical water oxidation has not been practiced before, and this is the novelty of the study. Unlike existing methods, this approach ensures efficient wastewater treatment with excess energy production.

Materials and Methods. Nano-structured boehmites from different manufacturers and waste from agricultural enterprises (buckwheat hull, rice), coke production waste are used as adsorbents. The pore structure of the adsorbents was studied by low-temperature nitrogen adsorption. Microscopic examination was performed using an optical microscope. The content of organic substances was estimated by the index of chemical oxygen consumption. Crystallite size and phase composition were determined by x-ray method. Adsorption was studied on experimental samples of sour whey, sewage farms for growing cattle and pig farms, as well as waste of ethanol production.

Results. Experimental studies demonstrated that buckwheat husks, rice and coke waste are nanostructured materials. A knife mill is the most effective for grinding waste. Isotherms of adsorption of organic impurities of waste waters on buckwheat husks and waste products of coke production are obtained. The quality of wastewater treatment increases with the raise in the specific surface area and the content of particles of the boehmite powder and the time of its mixing.



Conclusions. The nanostructured powders have a sorption capacity in relation to dissolved organic substances and can be used for wastewater treatment of agricultural and processing enterprises and concentration of pollutants. Subsequent oxidation of saturated organic adsorbent in the conditions of supercritical water oxidation provides a full regeneration of the boehmite and the processing of organic matter to produce clean water and excess energy. This idea is promising to solve the problem of energy-efficient wastewater treatment agricultural enterprises.

Keywords: organic impurities, nano-structured boehmite, adsorption, waste water, whey, suspension, buckwheat hull, coke production wastes, supercritical water oxidation

For citation: Izmaylov A. Yu., Lobachevskiy Ya. P., Fedotov, A. V., Grigoryev V. S., Tsench Yu. S. Adsorption-Oxidation Technology of Wastewater Recycling in Agroindustrial Complex Enterprises. *Vestnik mordovskogo universiteta* = Mordovia University Bulletin. 2018; 28(2):207–221. DOI: <https://doi.org/10.15507/0236-2910.028.201802.207-221>

Acknowledgements: The article is based on materials made with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Grant Agreement no. 14.607.21.0126 of 27 October 2015, ID: PNIER RFMEF160715X0126).

Введение

Отрицательное воздействие сельскохозяйственной деятельности на окружающую среду связано не только с возрастающим потреблением природных ресурсов, но и, в большей степени, с образованием жидких и твердых отходов предприятий сельского хозяйства и перерабатывающей промышленности. В частности, выращивание животных, переработка мясомолочной продукции, производство пива, сахара, крахмала и др. сопровождаются образованием большого количества сточных вод [1]. Все компоненты стоков, имеющие органическую природу, можно эффективно перерабатывать в условиях сверхкритического водного окисления (СКВО) с получением тепловой и электрической энергии [1–5]. К преимуществам такой технологии переработки органических отходов в сверхкритической воде относится то, что вследствие низкой температуры окисления отходов не происходит образование токсичных оксидов азота и серы, диоксинов и фуранов [4–5]. Органосодержащие отходы могут быть использованы как возобновляемые источники энергии, и создание технологии их переработки

является актуальной задачей в решении энергетических проблем.

Жидкие продукты переработки многих предприятий агропромышленного комплекса (АПК) (например, животноводческих) содержат до 98 % воды, и для их энергоэффективной переработки требуется предварительное концентрирование органических примесей до 10–30 %, которое можно осуществить адсорбционным методом. Данный метод не только позволяет обеспечить более эффективную очистку (80–95 %) отходов, особенно слабоконцентрированных стоков, содержащих несколько органических веществ, но и возможность рекуперации адсорбентов.

В качестве адсорбентов предложено использовать наноструктурные порошки оксигидроксида алюминия (бемит) [9–10] и тонкоизмельченные твердые сельскохозяйственные отходы органической природы¹ [11–12]. Полученные суспензии адсорбентов с органическими загрязнениями легко утилизируются в условиях СКВО, где в присутствии окислителя происходит деструкция органических веществ с образованием высокоэнтальпийной парогазовой сме-

¹ Василенко Л. В., Никифоров А. Ф., Лобухина Т. В. Методы очистки промышленных сточных вод : учеб. пособие. Екб. : Урал. гос. лесотехн. университет, 2009. 174 с. URL: <http://www.amac.mn/Biblioteca/data/17/08/Vasilenco.pdf>

си. При этом наноструктурный бемит может быть регенерирован и использован повторно.

Обзор литературы

СКВО позволяет обеспечить эффективное обезвреживание сточных вод загрязненных органическими примесями [14–16]. В качестве окислителя при утилизации органосодержащих отходов наиболее часто используется воздух и перекись водорода при коэффициенте избытка 1,4–1,6 по сравнению со стехиометрическим соотношением [8; 16]. Как правило, СКВО проводят при рабочих температурах в диапазоне 400–650 °С и давлении 22–30 МПа. Такие условия способствуют окислению органических примесей, имеющих в сточных водах, до оксида углерода и воды на 99 % за 1–2 мин. Содержащиеся в стоках минеральные вещества выпадают в осадок в виде солей и оксидов. При переработке азотсодержащих органических веществ в парогазовых выбросах отсутствуют опасные оксиды азота, т. к. деструкция в сверхкритической водной среде происходит с образованием молекулярного азота.

В настоящее время активно проводятся исследования по разработке конструкции реакторов СКВО и применению сверхкритической воды в качестве среды для химических реакций окисления токсичных стойких органических загрязнителей [2; 6–7], синтеза наноструктурных оксидов алюминия и водорода [17–21], эффективной утилизации низкосортных органических топлив и отходов [22–23]. Для энергоэффективной реализации СКВО и обеспечения автотермичности процесса (без подачи энергии) требуется концентрация сточных вод в диапазоне 10–30 % или введение в состав стоков дополнительного топлива (органики).

Одним из возможных способов повышения содержания органических веществ в низкоконцентрированных

стоках является использование различных адсорбционных методов, широко применяемых в водоподготовке и водоочистке. Целесообразность их использования обусловлена высокой эффективностью при малом удельном расходе адсорбента. Универсальными адсорбентами являются активированные угли, обладающие высокой адсорбционной способностью благодаря развитой поверхности и пористости² [11; 24]. Недостатком применения активированных углей является необходимость регенерации, уменьшение их адсорбционной емкости со временем, а также высокая стоимость.

Технология деструктивной адсорбционной очистки сточных вод, при которой извлеченные органические загрязняющие вещества уничтожаются вместе с адсорбентом, в отличие от регенеративной, применяется сравнительно редко, поскольку используемые минеральные сорбенты (глины, опоки, силикагели, алюмогели и др.) являются химически стойкими и обычно подлежат захоронению, либо их регенерируют разными способами. Поэтому разработка и производство дешевых и эффективных адсорбентов, особенно на основе отходов, также подлежащих утилизации, являются актуальными направлениями в рамках защиты и охраны окружающей среды от токсичных и вредных веществ.

Растительные отходы (опилки, щепа, овсяная, гречишная, подсолнечная и рисовая лузга, кукурузные кочерыжки, фруктовые косточки и др.) представляют собой вторичные материальные ресурсы, не подлежащие регенерации, и в отличие от других видов отходов они постоянно пополняются. Можно прогнозировать, что окисление растительных отходов в сверхкритических условиях вместе с адсорбированными органическими загрязнителями сточных вод положительно повлияет на

² Там же.



энергетическую составляющую способа и будет способствовать достижению как экологического, так и экономического положительного эффекта.

Цель исследования – изучение возможности адсорбционной очистки сточных вод наноструктурным бемитом и отходами предприятий АПК с последующей переработкой полученного осадка в условиях СКВО.

Материалы и методы

Содержание органических веществ в стоках и жидких продуктах переработки на установке СКВО оценивали по показателю химического потребления кислорода (ХПК). Сущность метода определения ХПК заключается в обработке исследуемой пробы серной кислотой и бихроматом калия в присутствии сульфата серебра (катализатора окисления). ХПК определяли по оптической плотности исследуемого раствора при заданном значении длины волны с использованием градуировочной зависимости оптической плотности раствора от значения ХПК [6].

Поровую структуру адсорбентов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности Autosorb-1 [7]. Микроскопические исследования проб молотых отходов проводили с помощью микроскопа Levenhuk 40L NG.

Размер области когерентного рассеивания (ОКР) определяли дифракционным методом по уширению пиков на рентгенограммах с помощью формулы Сельякова-Шеррера [8].

В качестве адсорбентов использовались порошки бемита, лузга гречихи, риса и отходы коксового производства. Основные характеристики бемита-А (производитель – АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», г. Ангарск), бемита-В (производитель – ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», г. Москва) и других исследуемых адсорбентов приведены в табл. 1. Бемит-А был получен методом переосаждения из тригидроксида алюминия, бемит-В – гидротермальным синтезом из промышленных порошков алюминия [9].

Размер кристаллитов (ОКР) порошков бемита не превышает 100 нм, и по определению такие порошки являются наноструктурными. Благодаря малому размеру кристаллиты срстаются. Конечная структура представляет собой агрегаты микронного размера с неупорядоченной структурой пор нанометрового диапазона (для бемита-В преимущественный размер пор составляет 2,5 нм). Поэтому порошки являются также нанопористыми с высокой удельной поверхностью (табл. 1).

Таблица 1

Table 1

Некоторые характеристики адсорбентов

Some characteristics of the adsorbents

Адсорбент / Adsorbent	Фазовый состав и размер агрегатов, мкм / The phase composition and size of the aggregates, mcm	Удельная поверхность, м ² /г / Specific surface area, m ² /g	Размер кристаллитов (ОКР), нм / The size of the crystallites (RCS), nm	Объем пор фракций до 60 нм, см ³ /г / Pore size up fraction to 60 nm, cm ³ /g
1	2	3	4	5
Бемит-В / Boehmite-B	Бемит, агрегаты: 0,5–2,0 / Boehmite, aggregates: 0,5–2,0	80,0	30	0,170
Бемит-А / Boehmite-A	Псевдобемит, байерит, агрегаты: 1–4 / Pseudoboehmite, bayerite, aggregates: 1–4	200,0	7	–

Окончание табл. 1 / End of table 1

1	2	3	4	5
Лузга гречихи (порошок) / Buckwheat husk (powder)	–	10,6	–	0,014
Лузга риса (порошок) / Rice husk (powder)	–	20,8	–	0,018
Отходы коксового производства / Coke production waste	–	4,0	–	0,006

Эксперименты проводили на образцах стоков предприятия по производству творожной продукции (кислая молочная сыворотка), фермы по выращиванию крупного рогатого скота (КРС) и свинофермы, а также на образцах спиртовой барды. Адсорбционные свойства бемита исследовали после введения коагулянта в стоки (120 мг сульфата алюминия на 1 л стока) и флокулянта марки К4034 (0,5 мг на 1 л стока) с удалением образовавшегося осадка. Адсорбент вводили в стоки, и образовавшуюся суспензию перемешивали на магнитной мешалке. После перемешивания ее фильтровали и определяли ХПК в фильтрате, предварительно проверив влияние фильтрования на показатель ХПК.

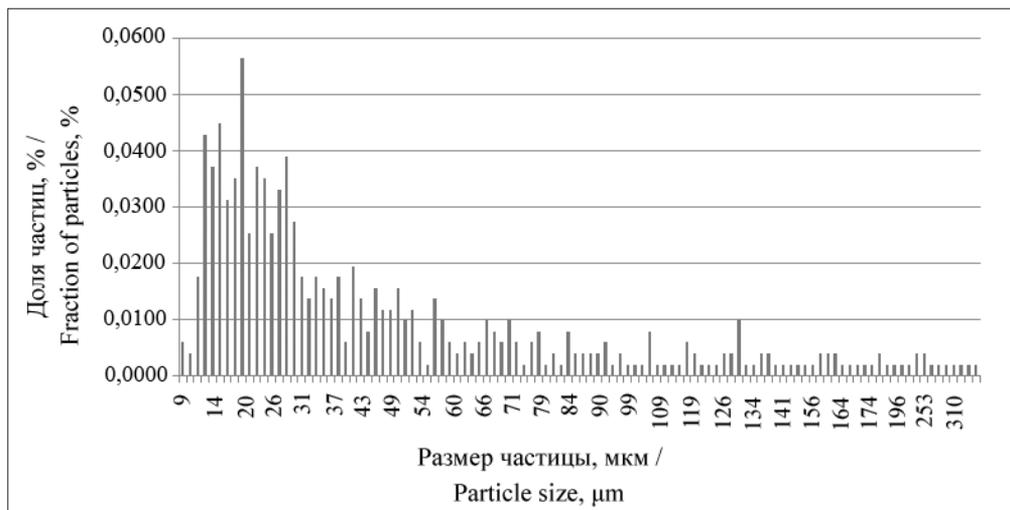
Полученные суспензии бемита и твердых органических отходов с адсорбированными ими органическими веществами обрабатывали в условиях СКВО при избытке окислителя 20 % по сравнению со стехиометрическим соотношением в периодическом режиме. С этой целью в реакторе предварительно создавали сверхкритические условия для воды, после чего в него одновременно вводили суспензию с отходами и 50%-ный раствор перекиси водорода.

Результаты исследования

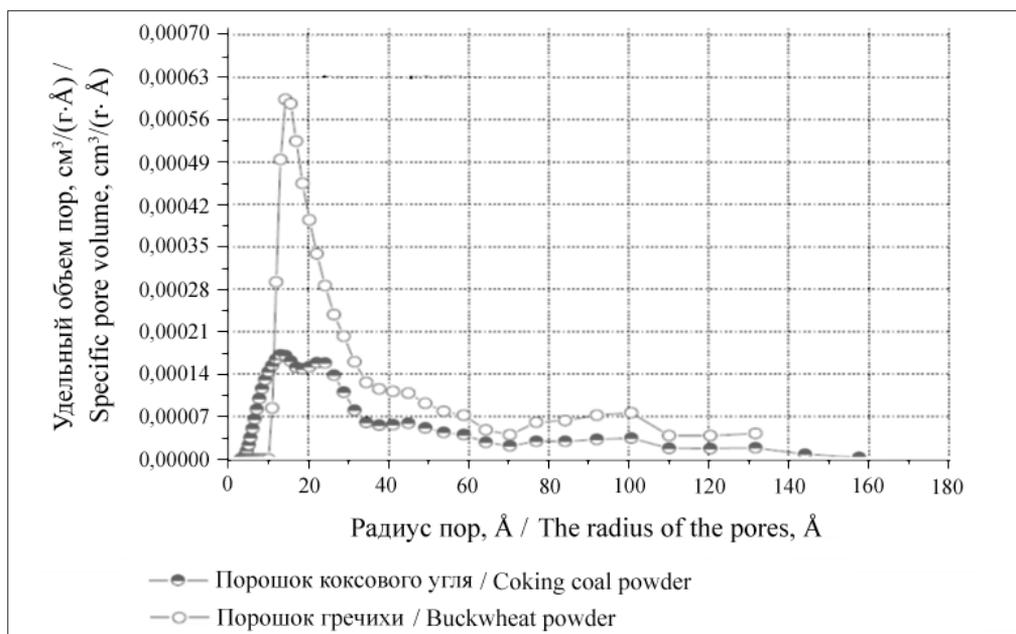
Лузгу гречихи, риса и отходы коксового производства предварительно измельчали в валковой, ножевой и шаровой

мельницах соответственно. Эксперименты проводили на исходной гречишной лузге с размером частиц 3–5 мм и подсолнечной лузге с размером частиц 10–12 мм. Благодаря плоской форме частиц и толщине < 1 мм не происходило их разрушения на валковой мельнице даже при зазоре между валками 1 мм. Лузга гречихи или риса является мягким, эластичным и волокнистым материалом, и ее измельчение наиболее эффективно проводить на ножевой мельнице при помоле в водной среде (за 30 мин измельчения фракция частиц гречишной лузги < 100 мкм составила 57 %; в шаровой мельнице за 1 ч фракция частиц < 100 мкм не превысила 40 %).

В дальнейшей работе использовали фракцию частиц лузги и отходов коксового производства < 100 мкм, отсеянную на сите 01 с квадратными ячейками. Благодаря неправильной форме, через сито проходили удлиненные частицы, размер которых составлял > 100 мкм. Зависимость доли частиц лузги гречихи, полученных при измельчении, от их размера напоминает логарифмически нормальное распределение (рис. 1), что характерно для процесса измельчения. В частицах риса, лузги гречихи и коксовой пыли (рис. 2) преимущественный размер пор составил 1–2 нм. По размеру пор отходы относятся к наноструктурным материалам с порами нанометрового диапазона.



Р и с. 1. Зависимость доли частиц лузги гречихи от их размера
 F i g. 1. Dependence of the share of buckwheat husk particles on their size

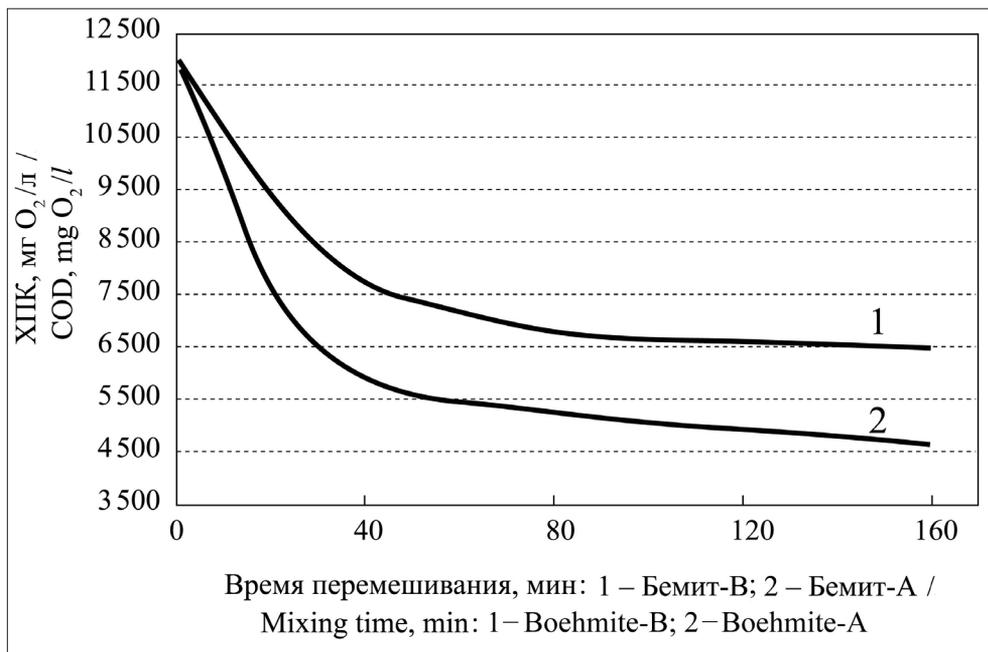


Р и с. 2. Удельный объем пор в зависимости от их радиуса в лузге гречихи и отходах коксового угля
 F i g. 2. Specific volume of pores depending on their radius in buckwheat husk and coking coal waste

Объем пор и удельная поверхность лузги приблизительно на порядок меньше соответствующих характеристик бемитных образцов (табл. 1). Удельная поверхность частицы лузги не увели-

чивается при измельчении и определяется внутривидовой, а не внешней геометрической поверхностью частиц.

Как видно на рис. 3, время перемешивания пробы свиного стока и увели-



Р и с. 3. Изменение ХПК бемита-А и бемита-В (при концентрации 20 г/100 мл) в зависимости от времени перемешивания

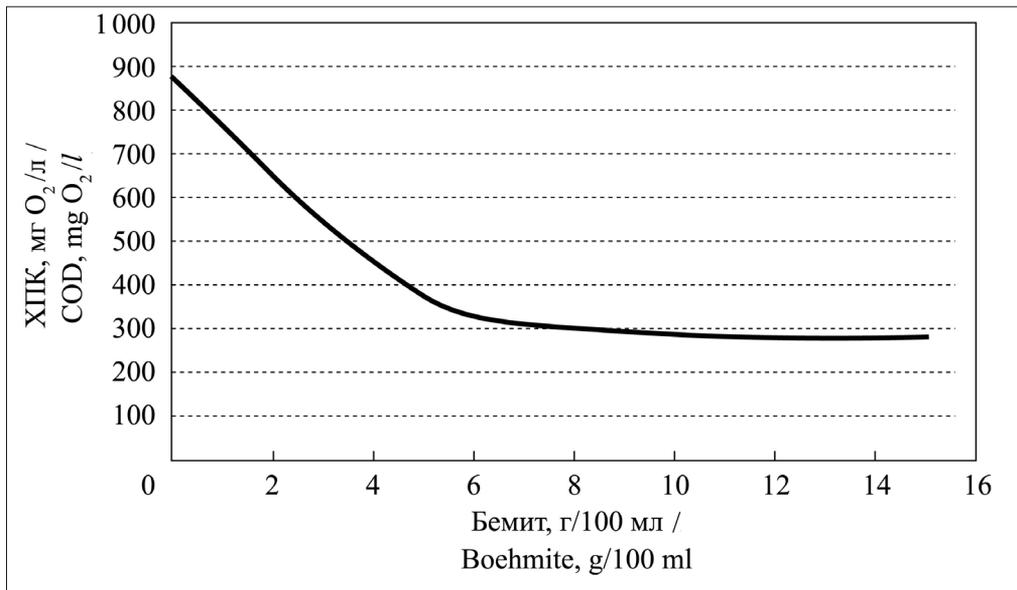
F i g. 3. Changing chemical oxygen demand boehmite-A and boehmite-B (concentration of 20 g/100 ml) depending on mixing time

чение удельной поверхности порошка бемита закономерно увеличивает адсорбцию органических веществ. Скорость процесса с течением времени затухает, что характерно для кинетики адсорбции и обусловлено образованием слоя молекул органических загрязнений на поверхности адсорбента. Увеличению качества очистки стоков способствует предварительная ультразвуковая обработка суспензии бемита, которая разбивает агрегаты и, соответственно, увеличивает поверхность адсорбента. Воздействие ультразвуком в течение 1 ч уменьшает показатель ХПК до 3 000–3 500 мгО₂/л. Отмечено влияние ультразвука на фазовую перестройку бемита (по границам агрегатов наблюдали аморфную фазу оксида алюминия в количестве ~ 10 % для всех концентраций суспензии). Фильтрация суспензии и повторная обработка способствует снижению величины ХПК

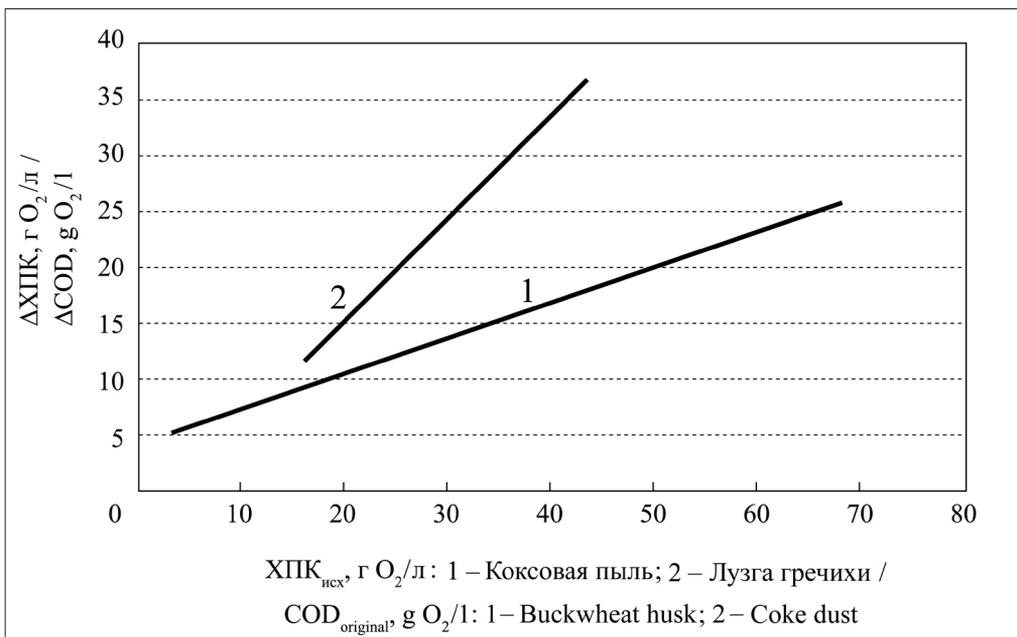
исследуемых стоков до оптимальных значений, допускающих сброс в канализацию.

При высоком значении показателя ХПК стока (~ 900 мгО₂/л) добавление бемита в соотношении 10 г на 100 мл обеспечивает его снижение до 283 мгО₂/л, т. е. до значений, приближенных к нормальным (285 мгО₂/л), при которых допускается сброс отходов в канализацию (рис. 4). Целесообразно в начале процесса очистки сточных вод уменьшать значение ХПК за счет применения коагулянтов и флокулянтов, а на последних стадиях использовать бемит.

Зависимость изменения значения ХПК от исходного показателя для лузги гречихи и отхода коксового производства носит прямолинейный характер (рис. 5). Зависимости представляют типичные изотермы адсорбции, угол наклона которых характеризует адсорбционную емкость пористого вещества.



Р и с. 4. Изменение ХПК в зависимости от концентрации бемита в пробе стока фермы КРС
 F i g. 4. Change of chemical oxygen demand in dependence the concentration of boehmite in the sample of cattle farm drain



Р и с. 5. Изменение ХПК раствора молочной сыворотки (концентрация адсорбента – 100 г на 500 мл стока, время перемешивания – 20 мин) при адсорбции на лузге гречихи и коксовой пыли

F i g. 5. The change in COD of the solution of whey (concentration of adsorbent: 100 g per 500 ml of drain, mixing time: 20 min) adsorption on buckwheat husk and coke dust

Из графика видно, что в качестве адсорбента гречишная лузга более эффективна, чем коксовая пыль (это обусловлено разной поровой структурой материалов). При близком размере пор объем и удельная поверхность пор частиц лузги гречихи больше в 2 раза, чем у коксовой пыли (табл. 1, рис. 2).

Измельченная рисовая лузга обладает достойными адсорбционными свойствами по отношению к органическим веществам, содержащимся в спиртовой барде. После 90 мин перемешивания на магнитной мешалке показатель ХПК уменьшился с 11,2 гО₂/л до 3,4 гО₂/л.

Отфильтрованный осадок, содержащий бемит или отходы с сорбированными органическими веществами, подвергали гидротермальной деструкции в присутствии окислителя при сверхкритических параметрах водной среды. После введения суспензии комнатной температуры в разогретый реактор первоначально наблюдалось падение температуры и давления, затем ее значительный рост за счет эк-

зотермической реакции окисления. Процесс окисления проходит с высокой скоростью: в течение 60–90 с показатель ХПК снижается до значений < 250 мгО₂/л, при которых допускается сброс образующегося конденсата в канализацию (табл. 2). Следует отметить, что эффективно проходит окисление как жидких и твердых отходов (молочная сыворотка и лузга гречихи), так и адсорбированных загрязнений. При этом адсорбционная способность бемита после обработки в СКВО практически не изменилась.

На основании проведенных исследований была разработана методика автотермической деструкции органических отходов предприятий АПК при сверхкритических параметрах водной среды. Методика позволяет на основе данных входного контроля жидких отходов и водных суспензий твердых органических отходов по показателю ХПК рассчитать необходимое количество окислителя, подготовить исходную водно-органическую смесь

Таблица 2
Table 2

Сравнительные результаты окисления органических отходов
Comparative results of organic waste oxidation

№ п/п / Serial number	Исходный материал / Source material	ХПК, мгО ₂ /л / Chemical oxygen demand, mgO ₂ /l	
		Исходная суспензия, раствор / Initial suspension, solution	Конденсат / Condensate
1	Бемит-В после адсорбции в стоках КРС / Boehmit-B after adsorption in the drain of cattle	30 200	150
2	Отходы коксового производства / Coke production waste	120 000	170
3	Гречишная лузга / Buckwheat husks	16 800	200
4	Молочная сыворотка / Milk whey	20 200	150
5	Гречишная лузга после адсорбции в молочной сыворотке / Buckwheat husks after adsorption of the whey	68 100	220



для подачи в реактор, определить начало реакций окисления, конечное значение ХПК конденсата и эффективность переработки отходов.

Обсуждение и заключения

Измельчение лuzги гречихи, риса на валковой, шаровой и ножевой мельницах показали наибольшую эффективность последней, что характерно для мягких волокнистых материалов. Порошки бемита разных производителей, молотая лuzга гречихи, риса и отходы коксового производства являются наноструктурными материалами. Благодаря высокой удельной поверхности наноструктурный бемит, лuzга гречихи, риса, отходы коксового производства могут эффективно использоваться для очистки сточных вод сельскохозяйственных и перерабатывающих предприятий до содержания органических веществ, допускающих их сброс в канализацию.

Реализация сверхкритического водного окисления отходов является самодостаточным тепловым процессом с получением энергетических высокоэнтальпийных газов с избыточным давлением 220–250 атм и температурой 400–500 °С. Исследования и реализация процессов деструкции органосодержащих отходов в режимах окисления (автотермический процесс) являются перспективными для создания когенерационных автономных установок гидротермальной переработки отходов АПК. Образующиеся при окислении отходов парогазовая смесь является рабочим телом парогазовых мини-турбин для выработки электроэнергии с утилизацией тепла отходящих газов, что перспективно в решении проблемы энергоэффективной очистки стоков предприятий АПК с получением очищенной воды и избыточной энергии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. **Koda S.** Oxidation reactions of solid carbonaceous and resinous substances in supercritical water // *J. Supercritical Fluids*. 2009. Vol. 47. P. 400–406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.08.006>
2. Calculation of critical and engineering parameters for a supercritical water oxidation reaction system / A. E. Rozen [et al.] // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2015. Vol. 9, no. 3. P. 481–489. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1990793115030185>
3. **Vostrikov A. A., Dubov D. Y., Psarov S. A.** Pyrolysis of eicosane in supercritical water // *Russian Chemical Bulletin*. 2001. Vol. 50. P. 1478–1480. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1012761829425>
4. **Henrikson J. T., Savage P. E.** Water-density effects on phenol oxidation in supercritical water // *American Institute Chemical Engineers J.* 2003. Vol. 49, no. 3. P. 718–226. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.690490315>
5. **Onwudili J. A., Williams P. T.** Reaction mechanisms for the hydrothermal oxidation of petroleum derived aromatic and aliphatic hydrocarbons // *J. Supercritical Fluids*. 2007. Vol. 43. P. 81–90. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.04.011>
6. Preparation and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods / H. Hou [et al.] // *Nanotechnology*. 2005. Vol. 16, no. 6. P. 741–745. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/6/019>
7. **Федяева О. Н., Востриков А. А.** Утилизация токсичных органических веществ в сверхкритической воде // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2012. Т. 7, № 1. С. 64–88. URL: http://scf-tp.ru/articles/2012_01/download/scf-tp_v007_01_2012_pp_64-88.pdf
8. **Prosmans P. I., Luan L., Buelow S. J.** Hydrothermal oxidation of organic wastes using ammonium nitrate // *Industrial Engineering Chemistry Research*. 1997. Vol. 36. P. 1559–1566. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie9601716>
9. Морфология и размерные параметры нанокристаллов бемита, полученных в гидротермальных условиях / С. А. Кириллова [и др.] // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. № 4. С. 101–113. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/morfologiya-i-razmernye-parametry-nanokristallov-bemita-poluchennyh-v-gidrotermalnyh-usloviyah>

10. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость водных дисперсий α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 и γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ / Е. В. Голикова [и др.] // Поверхность. 1995. № 9. С. 78–79.
11. Долгих О. Г., Овчаров С. Н. Использование углеродных адсорбентов на основе растительных отходов для очистки нефтезагрязненных сточных вод // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2010. № 1. С. 6–12.
12. Toor S. S., Rosendahl L., Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass : A review of subcritical water technologies // Energy. 2011. Vol. 36, no. 5. P. 2328–2342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>
13. The experimental research on independent starting and autonomous operation of HDTB considered as a basic block of AES based on supercritical hydrothermal destruction / A. D. Vedenin [et al.] // Proceedings of the Scientific-Practical Conference «Research and Development-2016». Moscow, 2016. P. 171–178. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-62870-7_19
14. Очистка сточных вод производства целлюлозы из соломы рапса окислением в сверхкритической водной среде / Э. Ш. Гаязова [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2014. Т. 9, № 1. С. 40–47. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21368868>
15. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: A combined ReaxFF and DFT study / J. Zhang [et al.] // Fuel. 2013. Vol. 108. P. 682–690. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.064>
16. Combustion of coal particles in $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ supercritical fluid / A. A. Vostrikov [et al.] // Industrial Engineering Chemistry Research. 2007. Vol. 46. P. 4710–4716. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0703686>
17. Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor / Y. Chen [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38. P. 12991–12999. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.165>
18. Образование наночастиц Al_2O_3 при окислении алюминия водой при суб- и сверхкритических параметрах / А. А. Востриков [и др.] // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2010. Т. 5, № 1. С. 12–25. URL: http://www.scf-tp.ru/articles/2010_01/download/scf-tp_v005_01_2010_pp_12-25.pdf
19. Vostrikov A. A., Fedyaeva O. N. Mechanism and kinetics of Al_2O_3 nanoparticles formation by reaction of bulk Al with H_2O and CO_2 at sub- and supercritical conditions // J. Supercritical Fluids. 2010. Vol. 55. P. 307–315. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.05.022>
20. Luminescence of α - Al_2O_3 and α - AlOOH natural mixtures / J. Garcia-Guinea [et al.] // Radiation Measurements. 2001. Vol. 33. P. 653–658. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00078-6](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00078-6)
21. Ruan H. D., Frost R. L., Klopogge J. T. Comparison of Raman spectra of bayerite, boehmit, diaspore and gibbsite // Journal of Raman Spectroscopy. 2001. Vol. 32, no. 9. P. 745–750. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jrs.736>
22. Hydrothermolysis of brown coal in cyclic pressurization-depressurization mode / O. N. Fedyaeva [et al.] // J. Supercritical Fluids. 2012. Vol. 62. P. 155–164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.11.028>
23. Превращение бурого угля под действием воды при сверхкритических параметрах / А. А. Востриков [и др.] // Химия твердого топлива. 2007. № 5. С. 30–40.
24. Жумаева Д. Ж. Угольные адсорбенты для очистки сточных вод и их вторичное использование // Universum: химия и биология : электрон. науч. журнал. 2016. Т. 29, № 11. URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3851>

Поступила 27.02.2018; принята к публикации 12.04.2018; опубликована онлайн 29.06.2018

Об авторах:

Измайлов Андрей Юрьевич, директор, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (109428, Россия, Москва, 1-й Институтский пр., д. 5), доктор технических наук, академик РАН, ResearcherID: H-4602-2018, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1143-7286>, vim@vim.ru

Лобачевский Яков Петрович, первый заместитель директора по развитию и инновациям, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (109428, Россия, Москва,



1-й Институтский пр., д. 5), доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Researcher ID: H-5863-2018, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7863-2962>, lobachevsky@yandex.ru

Федотов Анатолий Валентинович, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией «Энергоэффективные сверхкритические технологии», ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (109428, Россия, Москва, 1-й Институтский пр., д. 5), кандидат технических наук, fedotov48@list.ru

Григорьев Виктор Степанович, ведущий научный сотрудник лаборатории «Энергоэффективные сверхкритические технологии», ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (109428, Россия, Москва, 1-й Институтский пр., д. 5), доктор технических наук, vim@vim.ru

Ценч Юлия Сергеевна, начальник отдела образования научно-технической информации и редакционно-издательской деятельности, ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ» (109428, Россия, Москва, 1-й Институтский пр., д. 5), кандидат педагогических наук, Researcher ID: H-5855-2018, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3214-4725>, vimas@mail.ru

Заявленный вклад соавторов:

А. Ю. Измайлов – научное руководство, формулирование основной концепции исследования и структуры статьи; Я. П. Лобачевский – участие в исследованиях, обработка экспериментальных данных, формирование выводов; А. В. Федотов – участие в исследованиях, подготовка текста статьи; В. С. Григорьев – участие в теоретических и практических исследованиях, доработка текста статьи; Ю. С. Ценч – участие в исследованиях, литературный и патентный анализ.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

REFERENCES

1. Koda S. Oxidation reactions of solid carbonaceous and resinous substances in supercritical water. *J. Supercritical Fluids*. 2009; 47(3):400–406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.08.006>
2. Rozen A. E., Roshchin A. V., Grigorev V. S., et al. Calculation of critical and engineering parameters for a supercritical water oxidation reaction system as exemplified by water-aromatic hydrocarbon binary mixtures. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2015; 9(3):481–489. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1990793115030185>
3. Vostrikov A. A., Dubov D. Yu., Psarov S. A. Pyrolysis of eicosane in supercritical water. *Russian Chemical Bulletin*. 2001; 50:1478–1480. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1012761829425>
4. Henrikson J. T., Savage P. E. Water-density effects on phenol oxidation in supercritical water. *American Institute Chemical Engineers J.* 2003; 49(3):718–226. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.690490315>
5. Onwudili J. A., Williams P. T. Reaction mechanisms for the hydrothermal oxidation of petroleum derived aromatic and aliphatic hydrocarbons. *J. Supercritical Fluids*. 2007; 43(1):81–90. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.04.011>
6. Hou H., Xie Y., Yang Q., Guo Q., Tan Ch. Preparation and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods. *Nanotechnology*. 2005; 16(6):741–745. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/6/019>
7. Fedyaeva O. N., Vostrikov A. A. Destruction of hazardous organic substances in supercritical water. *Sverkhkritischeskiye flyuidy: teoriya i praktika* = *Supercritical Fluids: Theory and Practice*. 2012; 7(1):64–88. Available at: http://scf-tp.ru/articles/2012_01/download/scf-tp_v007_01_2012_pp_64-88.pdf (In Russ.)
8. Proesmans P. I., Luan L., Buelow S. J. Hydrothermal oxidation of organic wastes using ammonium nitrate. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 1997; 36:1559–1566. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie9601716>
9. Kirillova S. A., Smirnov A.V., Fedorov B. A., Krasilin A. A., Bugrov A. N., Gareev K. G., et al. Morphology and dimensional parameters of boehmite nanocrystals obtained under hydrothermal condi-

tions. Nano-Systems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2012; 3(4):101–113. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/morfologiya-i-razmernye-parametry-nanokristallov-bemita-poluchennyh-v-gidrotermalnyh-usloviyah>

10. Golikova Ye. V., Jogansson O. M., Fedorova T. G. [Electro-surface properties and aggregative stability of aqueous dispersions of α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ and γ -AlO(HE)]. *Poverkhnost = Surface*. 1995; 9:78–79. (In Russ.)

11. Dolgikh O. G., Ovcharov S. N. [The use of carbon adsorbents based on vegetable waste for cleaning of oil-contaminated waste waters]. *Vestnik Severo-Kavkazskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = North Caucasus State Technical University Bulletin*. 2010; 1:6–12. (In Russ.)

12. Toor S. S., Rosendahl L., Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*. 2011; 36(5):2328–2342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>

13. Vedenin A. D., Grigoryev V. S., Lobachevskiy Ya. P., Nikolaev A. I., Savelyev G. S., Strelets A. V. The experimental research on independent starting and autonomous operation of HDTB considered as a basic block of aes based on supercritical hydrothermal destruction. In: Proceedings of Scientific Practical Conference “Research and Development-2016”, 14–15 December, 2016. Moscow, p. 171–178. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-62870-7_19

14. Gayazova E. Sh., Usmanov R. A., Shayhiev I. G., Gumerov F. M., Mousin R. Z., Fridland S. V. Oxidative treatment of waste water formed during cellulose production from rape straw in supercritical conditions. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika = Supercritical Fluids: Theory and Practice*. 2014; 9(1):40–47. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21368868> (In Russ.)

15. Zhang J., Weng X., Han Y., Li W., Cheng J., Gan Z., Gu J. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: A combined ReaxFF and DFT study. *Fuel*. 2013; 108:682–690. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.064>

16. Vostrikov A. A., Dubov D. Yu., Psarov S. A., Sokol M. Ya. Combustion of coal particles in H₂O/O₂ supercritical fluid. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2007; 46:4710–4716. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0703686>

17. Chen Y., Guo L., Cao W., Jin H., Guo S., Zhang X. Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013; 38:12991–12999. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.165>

18. Vostrikov A. A., Fedyeva O. N., Fadeeva I. I., Sokol M. Ya. Formation of Al₂O₃ nanoparticles during aluminum oxidation by water with sub- and supercritical conditions. *Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika = Supercritical Fluids: Theory and Practice*. 2010; 5(1):12–25. Available at: http://www.scf-tp.ru/articles/2010_01/download/scf-tp_v005_01_2010_pp_12-25.pdf (In Russ.)

19. Vostrikov A. A., Fedyeva O. N. Mechanism and kinetics of Al₂O₃ nanoparticles formation by reaction of bulk Al with H₂O and CO₂ at sub- and supercritical conditions. *J. Supercritical Fluids*. 2010; 55:307–315. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.05.022>

20. Garcia-Guinea J., Rubio J., Correcher V., Valle-Fuentes F.-J. Luminescence of α -Al₂O₃ and α -AlOOH natural mixtures. *Radiation Measurements*. 2001; 33:653–658. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(01\)00078-6](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(01)00078-6)

21. Ruan H. D., Frost R. L., Klopogge J. T. Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diasporite and boehmite. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2001; 32(9):745–750. Available at: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jrs.736>

22. Fedyeva O. N., Vostrikov A. A., Shishkin A. V., Sokol M. Ya., Fedorova N. I., Kashirtsev V. A. Hydrothermolysis of brown coal in cyclic pressurization-depressurization mode. *J. Supercritical Fluids*. 2012; 62:155–164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.11.028>

23. Vostrikov A. A., Fedyeva O. N., Psarov S. A., Dubov D. Yu., Sokol M. Ya. [Transformation of brown coal under the action of water under supercritical parameters]. *Khimiya tverdogo topliva = Solid Fuel Chemistry*. 2007; 5:30–40.

24. Zhumaeva D. Zh. Coal adsorbents for wastewater treatment and their secondary use. *Universum: khimiya i biologiya = Universum: Chemistry and Biology*. 2016; 29(11). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/3851> (In Russ.)

Received 27.02.2018; revised 12.04.2018; published online 29.06.2018

*About authors:*

Andrey Yu. Izmaylov, Director, Federal Scientific Agro-Engineering Center VIM (5 1st Institutskiy Proyezd, Moscow 109428, Russia), D.Sc. (Engineering), Member of RAS, ResearcherID: H-4602-2018, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1143-7286>, vim@vim.ru

Yakov P. Lobachevskiy, First Deputy Director for Innovation, Federal Scientific Agro-Engineering Center VIM (5 1st Institutskiy Proyezd, Moscow 109428, Russia), D.Sc. (Engineering), Professor, Member-Correspondent of RAS, Researcher ID: H-5863-2018, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7863-2962>, lobachevsky@yandex.ru

Anatoliy V. Fedotov, Leading Researcher, Head of Energy-Efficient Supercritical Technologies Laboratory, Federal Scientific Agro-Engineering Center VIM (5 1st Institutskiy Proyezd, Moscow 109428, Russia), Ph.D. (Engineering), fedotov48@list.ru

Viktor S. Grigoryev, Leading Researcher, Head of Energy-Efficient Supercritical Technologies Laboratory, Federal Scientific Agro-Engineering Center VIM (5 1st Institutskiy Proyezd, Moscow 109428, Russia), D.Sc. (Engineering), vim@vim.ru

Yuliya S. Tsench, Head of the Department of Education of Scientific and Technical Information and Editorial and Publishing Activities, Federal Scientific Agro-Engineering Center VIM (5 1st Institutskiy Proyezd, Moscow 109428, Russia), Ph.D. (Education), Researcher ID: H-5855-2018, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3214-4725>, vimasp@mail.ru

Authors' contribution:

A. Yu. Izmaylov – scientific leadership, formulation of the basic concept of research and the structure of the article; Ya. P. Lobachevskiy – participation in research, processing of experimental data, formation of conclusions; A. V. Fedotov – participation in research, preparation of the article; V. S. Grigoryev – participation in theoretical and practical research, revision of the article; Yu. S. Tsench – participation in research, literary and patent analysis.

All authors have read and approved the final version of the paper.