

ПЕРЕРАБОТКА ОБВОДНЕННЫХ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ СВИНОВОДСТВА И ПТИЦЕВОДСТВА В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ (ОБЗОР)

О.Н. Федяева — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID 0000-0003-3088-5404. Эл. почта: fedyaeva@itp.nsc.ru (*для переписки*)

А.А. Востриков — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID 0000-0001-6177-4876. Эл. почта: vostrikov@itp.nsc.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 16.03.2022 г. Прошла рецензирование 02.04.2022 г.
Принята к публикации 02.04.2022 г.

Обработка отходов свиноводства и птицеводства (отходы III класса опасности) водой при параметрах выше ее критической точки ($T > 374^\circ\text{C}$, $P > 22,1$ МПа) рассматривается в качестве одного из перспективных методов их экологически чистой переработки. Проанализированы работы, посвященные ожижению, карбонизации и газификации свиного навоза и куриного помета в суб- и сверхкритической воде. Обсуждаются проблемы, связанные с практической реализацией переработки отходов в сверхкритическом водокислородном флюиде, к которым относятся, прежде всего, высокая стоимость сжатого кислорода, неоднородный состав отходов и наличие в них твердых частиц, осаждение солей и коррозия конструкционных материалов. Показано, что из-за высокой обводненности отходов и низкой теплотворной способности содержащегося в них органического вещества практическая реализация процесса в автотермических условиях потребует использования дополнительного топлива.

Ключевые слова: свиной навоз, куриный помет, биотопливо, суб- и сверхкритическая вода, ожижение, карбонизация, газификация, окисление.

ВВЕДЕНИЕ

По данным единой межведомственной информационно-статистической системы Российской Федерации [1], на конец 2020 г. в хозяйствах всех категорий содержалось 25,85 млн голов свиней и 519,8 млн голов птицы. Исходя из данных [2] легко оценить, что ежедневное производство свиного навоза и куриного помета (отходы III класса опасности [3]) в РФ составляет соответственно 165,4 и 104,0 тыс. тонн. Большая часть свиного навоза (СН) и куриного помета (КП) складывается в хранилищах. В теплое время года эти отходы становятся средой для развития патогенных микроорганизмов и гельминтов, а в осенне-зимний период они разбавляются осадками, после чего поступают в поверхностные водоемы и грунтовые воды. Эмиссия аммиака, сероводорода, метилмеркаптана, диметилсульфида, низших карбоновых кислот, фенола и его алкилпроизводных, индола и его алкилпроизводных, а также аэрозольных частиц в атмосферу при хранении этих отходов приводит к загрязнению окружающей среды не только вблизи хранилищ, но и на прилегающих к ним территориях [4–7]. Это вызывает ухудшение здоровья населения [8, 9] и социальную напряженность в обществе.

Для утилизации отходов свиноводства и птицеводства используют методы компостирования, анаэробного сбраживания, пиролиза и прямого сжигания. По мнению авторов [10], анаэробное сбраживание куриного помета, характеризующегося высоким содержанием азота, малопригодно из-за ингибирования азотом активности микроорганизмов при ферментации. Кроме того, для анаэробного сбраживания требуется поддерживать определенный температурный режим (30–50 °С), реализация которого для большей части регионов России связана с дополнительными энергозатратами. Среди недостатков термических методов переработки таких отходов авторами [11, 12] отмечается необходимость их предварительного высушивания (содержание воды в отходах варьируется от 50 до 90 мас. %) и эмиссия опасных веществ в атмосферу.

Использование сверхкритической воды ($T_{кр} = 374\text{ °С}$, $P_{кр} = 22,1\text{ МПа}$), которая является наиболее дешевым и экологически чистым растворителем органических веществ и газов [13–17], выступает донором водорода и кислорода и каталитически действует на окисление топлив [18, 19], может стать определяющим для решения проблемы утилизации обводненных токсичных отходов птицеводства и свиноводства посредством их вовлечения в качестве возобновляемого топлива в энергетику. Важно отметить, что в этом случае не требуется обезвоживания отходов (тепловые затраты на испарение воды при 100 °С и 0,1 МПа составляют 2,26 МДж/кг [20]), а использование замкнутых реакционных систем предотвращает эмиссию опасных веществ в атмосферу. Более того, при окислении в сверхкритической воде (СКВ) основным продуктом превращения азотсодержащих соединений является N_2 [21–23], другие гетероатомы — галогены, сера и фосфор, входящие в состав органических соединений, переходят в соответствующие минеральные кислоты [24–28], которые при помощи оснований можно выделить в виде солей вследствие их малой растворимости в СКВ [29–31]. С точки зрения декарбонизации еще одним преимуществом переработки отходов в СКВ является возможность ожижения, сепарации и консервации диоксида углерода в жидком виде ($T_{кр} = 31\text{ °С}$, $P_{кр} = 7,38\text{ МПа}$) из-за высокого рабочего давления [19, 32, 33].

В обзоре рассмотрено современное состояние проблемы переработки отходов свиноводства и птицеводства с использованием суб- и сверхкритической воды. Первый раздел посвящен особенностям состава отходов свиноводства и птицеводства, второй — ожижению и карбонизации отходов в субкритической воде, третий — газификации отходов в сверхкритической воде и четвертый — перспективам утилизации отходов в сверхкритическом водокислородном флюиде.

СОСТАВ ОТХОДОВ СВИНОВОДСТВА И ПТИЦЕВОДСТВА

Результаты технического и элементного анализа, а также определенные из этих данных эмпирические формулы органического вещества (ОВ) свиного навоза и куриного помета [10, 34–37] приведены в табл. 1. Данные, заимствованные из работы [34], рассчитаны по результатам анализа 209 образцов СН и 111 образцов КП, отобранных на свиноводческих и птицеводческих предприятиях КНР. Как видно в табл. 1, состав образцов СН и КП отличается как по содержанию элементов, входящих в состав ОВ, так и по содержанию минеральных компонентов. Общей тенденцией для всех изученных образцов является большее содержание фосфора и тяжелых элементов и меньшее содержание

Таблица 1

Состав свиного навоза и куриного помета по данным [10, 34–37]

Параметр	Свиной навоз			Куриный помет		
	[34]	[35]	[36]	[10]	[34]	[37]
W, мас. %	71,99 ± 9,65	—	8,32 ± 0,08	62,8	63,88 ± 8,79	8,40
A ^d , мас. %	24,18 ± 11,14	36,1	23,22 ± 0,78	13,7	27,76 ± 13,56	6,16
C, мас. %	37,74 ± 6,43	27,4	37,19 ± 0,70	34,7	33,62 ± 8,83	43,24
H, мас. %	5,62 ± 1,00	4,2	4,93 ± 0,18	4,4	5,06 ± 1,94	7,08
N, мас. %	2,79 ± 0,71	2,8	2,14 ± 0,11	0,52	3,70 ± 1,26	5,33
S, мас. %	0,63 ± 0,30	—	0,25 ± 0,02	0,44	0,89 ± 0,55	0,88
O, мас. %	28,90 ± 5,68	29,5	32,27 ± 0,03	47,2	30,75 ± 7,29	37,31
Эмпирическая формула	CH _{1,79} N _{0,06} S _{0,006} O _{0,57}	CH _{1,84} N _{0,09} O _{0,81}	CH _{1,59} N _{0,05} S _{0,002} O _{0,65}	CH _{1,52} N _{0,01} S _{0,005} O _{1,02}	CH _{1,81} N _{0,09} S _{0,009} O _{0,69}	CH _{1,96} N _{0,11} S _{0,008} O _{0,65}
ННВ, МДж/кг	15,7	10,9	15,0	—	13,2	19,4
P, г/кг	19,86 ± 8,18	—	—	16	11,07 ± 5,47	—
K, г/кг	15,35 ± 6,01	—	—	22	23,35 ± 7,63	15,4
Na, г/кг	2,56 ± 1,75	—	—	—	3,90 ± 2,33	10,2
Si, г/кг	—	—	—	2,5	—	—
Ca, г/кг	18,44 ± 9,92	—	—	37	23,46 ± 15,09	8,7
Mg, г/кг	12,08 ± 4,12	—	—	—	7,88 ± 3,31	5,6
Fe, г/кг	3,61 ± 2,85	—	—	—	3,68 ± 3,99	—
Cu, мг/кг	657,9 ± 606,0	—	—	—	87,9 ± 122,5	—
Zn, мг/кг	1391,8 ± 2607,3	—	—	—	318,6 ± 196,3	—

Принятые обозначения: W — содержание воды; A^d — зольность в расчете на сухую массу; ННВ — высшая теплота сгорания.

азота, серы и калия в СН по сравнению с КП. Согласно [36], содержание жиров и углеводов в СН больше (9,6 и 54,7 % соответственно), чем в КП (6,3 и 44,9 %). Однако содержание белков в СН меньше (12,5 %), чем в КП (16,7 %). Состав отходов, содержащих подстилку, экскременты, остатки корма и минеральные вещества, зависит от рациона животных и условий их содержания [34].

В табл. 2 приведены данные по содержанию летучих веществ в пробах воздуха, отобранных на свиноводческих предприятиях [5, 38–40], и средняя скорость эмиссии летучих веществ из отстойников [4]. Видно, что содержание летучих веществ в пробах воздуха, как и состав образцов СН, варьируется в широком диапазоне. Эти отличия обусловлены отбором проб в разное время года и в разной удаленности от источника СН [4, 5, 38], рационом питания животных [6, 7, 40], различием способов пробоподготовки и идентификации соединений [41]. Авторы обзора [41] отмечают, что всего в пробах воздуха идентифицировано около 500 соединений, однако основными компонентами,

Таблица 2

Содержание летучих веществ (ЛВ) в пробах воздуха, отобранных на свиноводческих предприятиях, и средняя скорость эмиссии летучих веществ (J_{VC}) из отстойников по данным [4, 5, 38–40]

Соединение	C_{VC} , мкг/м ³				J_{VC} , мкг/м ² ·мин
	[5] ^a	[38] ^b	[39] ^c	[40] ^e	[4]
Аммиак	—	—	—	12627/8651	588
Сероводород	1,4–41,7	—	—	188,6/129,3	0,02
Дисульфид углерода	6,8–15,4	—	—	—	—
Уксусная кислота	156,0–212,9	12,5–1053	209,5	0,29/21,34	3167
Пропионовая кислота	42,7–151,2	12,5–537	66	0,50/20,04	1012
Масляная кислота	22,0–79,4	2,5–923	55,6	0,67/32,14	1675
Карбоновые кислоты C ₃	7,0–29,8	—	9,5	0,36/17,68	997
Триметиламин	—	1,5–6,5	9,4	—	8,9
Метантиол	0,8–1,6	—	—	—	0,02
Диметилсульфид	0,6–8,1	0,5–1528	—	—	0,06
Диметилдисульфид	≤5,0	2–1140	—	—	—
Диметилтрисульфид	—	2–574	—	—	0,005
Ацетон	—	—	5,1	—	11,6
2,3-Бутандион	—	0,5–12	1,3	—	3,9
1-Бутанол	—	2–757	—	—	—
Фенол	0,68–6,84	2–276	0,7	33,31/54,56	89,1
4-Метилфенол	0,34–6,32	4–1238	3,9	12,35/24,06	289
4-Этилфенол	≤1,01	2–395	0,34	7,70/2,59	23,2
Индол	≤0,91	1–32	0,12	0,48/0,78	2,3
3-Метилиндол	≤1,04	1–335	0,38	1,06/0,57	8,3

Принятые обозначения: C_{VC} — содержание ЛВ в пробах воздуха; J_{VC} — средняя скорость эмиссии ЛВ; *a* — диапазон изменения содержания ЛВ в 10 пробах воздуха, отобранных в разное время на одном предприятии; *b* — диапазон изменения содержания ЛВ в пробах воздуха, отобранных на 48 предприятиях; *c* — усредненное значение, рассчитанное исходя из анализа 3 проб воздуха; *e* — содержание ЛВ в пробах воздуха при изменении рациона животных.

определяющими неприятный запах вблизи свиноводческих предприятий, являются уксусная и масляная кислоты, диметилдисульфид, диметилсульфид, изовалериановая кислота, 4-метилфенол, пропионовая кислота, 3-метилиндол (скатол), триметиламин и валериановая кислота. Основными компонентами, определяющими запах свиного навоза, согласно [41], являются уксусная кислота, 4-метилфенол, масляная и изомаляная кислоты, индол, фенол, про-

пионовая и изовалериановая кислоты, 3-метилендол. Последнее согласуется с результатами анализа веществ, выделенных из водной фазы СН, в составе которых идентифицированы карбоновые кислоты C_2-C_7 , спирты C_2-C_6 , фенол, 4-метилфенол, 4-этилфенол, индол, 3-метилендол, бензойная кислота, фенилацетат и фенилпропионат [42].

Качественный состав летучих веществ, определяющих запах куриного помета и свиного навоза, примерно одинаковый. Однако летучие вещества КП содержат больше аммиака, N-содержащих органических соединений, диметилсульфида, уксусной кислоты, альдегидов и кетонов C_5-C_{10} , ароматических углеводородов и терпенов [43–45]. С помощью методов термического разложения и газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) в составе куриного помета идентифицировано около 200 компонентов [46, 47], включая N-содержащие гетероциклы (18,1 %), замещенные фураны (4,2 %), фенол и его производные (4,7 %), ароматические углеводороды (6,0 %), карбоциклические (7,6 %) и алифатические (3,1 %) соединения.

Таким образом, анализ результатов исследования состава СН и КП показывает, что при хранении эти отходы выделяют в атмосферу большое количество токсичных веществ и парниковых газов (CO_2 , CH_4 и N_2O [5, 7, 41, 43]). В то же время, эти отходы могут быть использованы в качестве источника полезных веществ (азот, фосфор и калий [33, 48–51]) в сельском хозяйстве и в качестве возобновляемого топлива в энергетике [52–54]. Очевидно, что квалифицированная переработка СН и КП позволит не только улучшить экологическую ситуацию вблизи свиноводческих и птицеводческих предприятий, освободить большое количество занимаемых площадей, но и вовлечь эти отходы в хозяйственный оборот. В качестве одного из перспективных методов переработки отходов свиноводства и птицеводства рассматривается их конверсия в суб- и сверхкритической воде с получением жидкого и твердого топлива ($T \leq 370$ °С) и синтез-газа ($T = 400-650$ °С).

ОЖИЖЕНИЕ И КАРБОНИЗАЦИЯ ОТХОДОВ В СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Из анализа кинетики и механизмов превращения органических веществ, входящих в состав биомассы, в субкритической воде следует [13, 15, 16, 55, 56], что основные направления их трансформации, определяющиеся температурой и высокими значениями ионного произведения воды [57], включают:

- реакции гидролиза амидных, сложноэфирных, эфирных и тиоэфирных групп с образованием спиртов, углеводородов, карбоновых кислот, NH_3 и H_2S ;
- реакции декарбоксилирования, изомеризации, крекинга, дегидратации, деалкилирования, циклизации, дегидрирования и конденсации с образованием CO_2 , CO , H_2O , H_2 , CH_4 , масляных фракций, смол и карбонизованного остатка.

В работе [58] изучено влияние операционных параметров (260–340 °С, давление $N_2 \leq 16$ МПа, время реакции $t_r \leq 100$ мин) на состав и выход продуктов автоклавной гидротермальной конверсии свиного навоза (содержание воды $W = 20,0$ мас. %, зольность в расчете на сухую массу $A^d = 22,3$ %, эмпирическая формула органического вещества $CH_{2,21}N_{0,07}O_{0,64}$). Наибольший выход масляной фракции (24,2 %) получен при 340 °С. С помощью ГХ/МС в ее составе идентифицированы жирные кислоты $C_{15}-C_{18}$, фенол и его алкилпроизводные,

Таблица 3

**Выход и свойства карбонизованных остатков гидротермальной конверсии
(240 °С, $t_r = 10$ ч) свиного навоза, куриного помета и их смесей по данным [36]**

Образец	Y , мас. %	Эмпирическая формула	A^d , мас. %	ННВ, МДж/кг	T_{ig} , °С	T_f , °С
СН	44,6	$CH_{1,23}N_{0,04}S_{0,001}O_{0,21}$	41,2	17,0	265	552
КП	43,4	$CH_{1,20}N_{0,06}S_{0,003}O_{0,15}$	60,8	11,4	318	743
СН2—КП1	50,2	$CH_{1,25}N_{0,05}S_{0,002}O_{0,11}$	48,1	17,2	229	554
СН1—КП1	52,6	$CH_{1,29}N_{0,05}S_{0,002}O_{0,11}$	49,7	16,6	220	561
СН1—КП2	54,6	$CH_{1,32}N_{0,05}S_{0,002}O_{0,12}$	53,9	14,8	223	543

Принятые обозначения: Y — выход остатка; A^d — зольность в расчете на сухую массу; ННВ — высшая теплота сгорания; T_{ig} и T_f — соответственно температура самовоспламенения и окончания окисления, определенные исходя из результатов термогравиметрического анализа.

алкены и амиды. Этот продукт с содержанием азота 4,5 % и высшей теплотой сгорания 36 МДж/кг авторы [58] предлагают использовать в качестве топлива. Состав газов, водорастворимых веществ и карбонизованных остатков в работе [58] не определялся.

С использованием автоклава в работе [35] изучена гидротермальная конверсия (200—280 °С, $t_r \leq 60$ мин, содержание биомассы 0,05—0,25 г/см³) свиного навоза (состав приведен в табл. 1). Установлено, что увеличение температуры способствует увеличению выхода карбонизованного остатка (от 50,2 до 58,7 %) и высшей теплоты его сгорания (от 12,4 до 16,0 МДж/кг). При повышении температуры содержание азота в остатке уменьшается от 1,9 до 1,5 %, а содержание фосфора, напротив, увеличивается от 19,1 до 33,6 %; основная масса калия переходит в водную фазу.

При исследовании автоклавной гидротермальной конверсии (240 °С, $t_r = 10$ ч) свиного навоза (состав приведен в табл. 1), куриного помета ($W = 7,6$ %, $A^d = 32,0$ %, эмпирическая формула $CH_{1,71}N_{0,09}S_{0,004}O_{0,73}$) и их смесей обнаружено [36], что совместная конверсия СН и КП приводит к увеличению выхода карбонизованного остатка и высшей теплоты его сгорания, снижению температуры самовоспламенения и температуры полного окисления (табл. 3). Наблюдаемое улучшение горючих характеристик остатков конверсии объясняется авторами [36] протеканием реакций гидролиза, деоксигенации, полимеризации и конденсации органического вещества СН и КП. В составе жидких продуктов зарегистрированы карбоновые кислоты C_2 — C_5 , амиды, производные N-содержащих гетероциклических соединений, фенол и его алкилпроизводные, альдегиды и сложные эфиры.

Результаты изучения состава продуктов гидротермальной конверсии (120—250 °С, $t_r = 60$ мин) СН в присутствии минеральных кислот или натриевой щелочи показывают [49], что основная масса фосфора переходит в водную фазу; наибольшее содержание PO_4^{3-} ионов в воде (94 % от фосфора, содержащегося в СН) зарегистрировано при 170 °С в присутствии H_2SO_4 . Установлено [49], что экстракция ионов NH_4^+ в водную фазу не зависит от величины рН; большая часть азота содержится в термически стабильных органических соединениях.

Вкладка к статье О.Н. Федяевой и А.А. Вострикова «Переработка обводненных токсичных отходов свиноводства и птицеводства в суб- и сверхкритической воде (Обзор)»

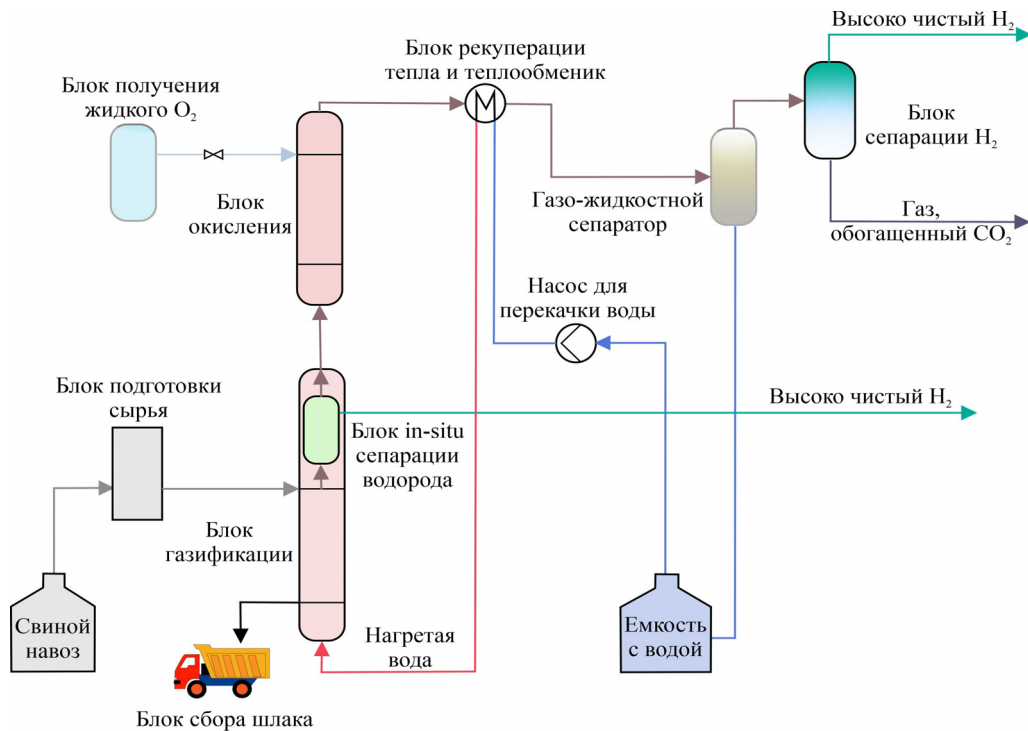


Рис. 3. Схема автотермического процесса СКВ-газификации и окисления свиного навоза, предложенная в работе [76]

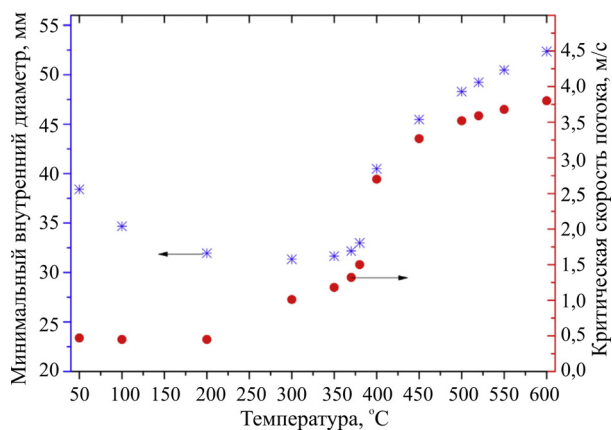


Рис. 6. Температурные зависимости минимального внутреннего диаметра трубопроводов и критической скорости потока, обеспечивающие бесперебойное (без осаждения твердых частиц размером менее 50 мкм) окисление нефтяного шлама в СКВ/O₂-флюиде (производительность системы 100 т/день) по данным [82]

Вкладка к статье О.Н. Федяевой и А.А. Вострикова «Переработка обводненных токсичных отходов свиноводства и птицеводства в суб- и сверхкритической воде (Обзор)»

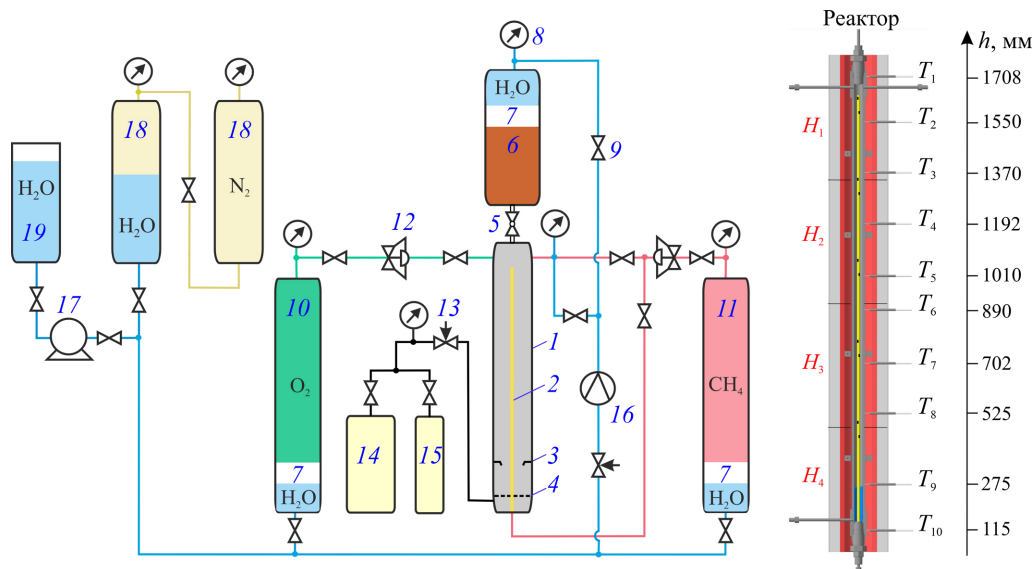


Рис. 7. Схема экспериментальной установки для одностадийной утилизации отходов целлюлозно-бумажной промышленности в СКВ/O₂-флюиде, предложенная в работах [25,75]:

1 — реактор; 2 — перфорированный капилляр подачи метана; 3 — золоприемник; 4 — пористая нержавеющая сталь; 5 — шаровой кран; 6 — топливный цилиндр; 7 — плавающий поршень; 8 — мембранный датчик давления; 9 — запорный вентиль; 10, 11 — емкости высокого давления с кислородом и метаном; 12 — регулятор расхода газа; 13 — регулировочный вентиль; 14 — коллектор; 15 — съемный пробоотборник для сбора продуктов; 16 — жидкостной расходомер; 17 — плунжерный насос высокого давления; 18 — демпфирующие емкости; 19 — емкость с дистиллированной водой. T₁—T₁₀ — термопары; H₁—H₄ — омические нагреватели. Шкала справа показывает высоту расположения термопар

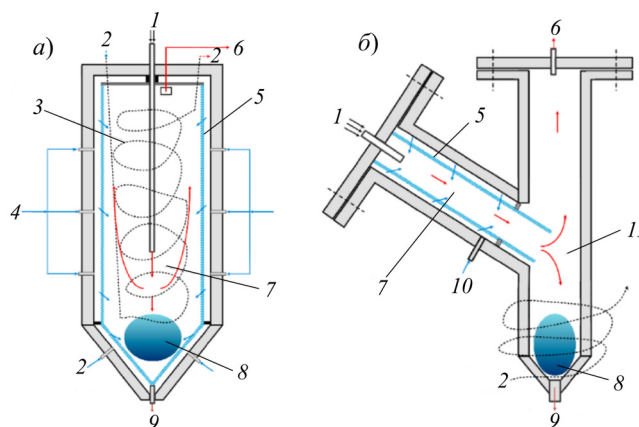


Рис. 8. Схемы реакторов с перфорированным защитным экраном, водяным (а) и воздушным (б) охлаждением, предложенные в работах [74, 87]:

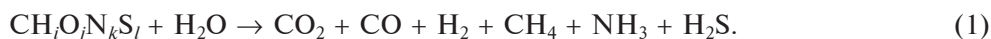
1 — подача реагентов (ОВ + O₂ + СКВ); 2 — охлаждающая вода; 3 — спиральный змеевик; 4 — подача воды для формирования пленки; 5 — перфорированный защитный экран; 6 — сток флюида (продукты + СКВ); 7 — сверхкритическая область температуры; 8 — субкритическая область температуры; 9 — сток солевого раствора; 10 — подача воздуха; 11 — разделение газового потока и твердых частиц

При исследовании гидротермальной конверсии (250—400 °С, $t_r \leq 250$ мин) куриного помета ($W = 74,2\%$, $A^d = 24,9\%$, эмпирическая формула $CH_{1,52}N_{0,08}S_{0,01}O_{0,56}$) показано [59], что около 80 мас. % азота, содержащегося в органическом веществе, при 350 °С переходит в NH_3 . При $T \geq 300$ °С скорость образования NH_3 описывается двумя кинетическими константами, что объясняется авторами [59] наличием в органическом веществе КП двух типов N-содержащих веществ, подвергающихся гидролизу с разной скоростью.

В работе [60] изучено влияние операционных параметров (220—370 °С, $t_r \leq 90$ мин, содержание биомассы 10—30 мас. %) на автоклавную гидротермальную конверсию СН. Как и в работе [58], наибольший выход масляной фракции (25,6 мас. %) получен при 340 °С. В водной фазе с помощью ГХ/МС зарегистрированы фенол и его алкилпроизводные, N- и O-содержащие гетероциклические соединения, углеводороды, спирты, карбоновые кислоты, эфиры и кетоны. Показано [60], что более 70 % тяжелых элементов (Zn, Cu, As, Pb и Cd) аккумулируется в карбонизованном остатке. Аналогичный результат в части распределения тяжелых элементов по продуктам гидротермальной конверсии СН получен в работах [33, 61]. Данные по распределению тяжелых элементов по продуктам термической переработки СН проанализированы в обзоре [62], откуда следует, что от 75 до 90 % тяжелых металлов (Cr, Ni и Mn) аккумулируется в остатке конверсии; при этом не менее 5 % от исходного количества летучих элементов (Cd, As, Hg и Pb) содержится в водной и газовой фазах. По мнению авторов [62], использование карбонизованных остатков конверсии СН в качестве восстановителя почвы, как это предлагается, например, в работах [35, 48, 50], будет приводить к увеличению миграции тяжелых элементов и их концентрированию на сельскохозяйственных площадях.

ГАЗИФИКАЦИЯ ОТХОДОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Исходя из данных по составу продуктов СКВ-газификации компонентов биомассы при 400—650 °С [55, 63—65], уравнение ее полного превращения можно записать в общем виде:



При этом ключевую роль в соотношении между компонентами в получаемом целевом продукте (синтез-газе) играют реакции [55, 63—65]:



Для повышения селективности и/или выхода H_2 применяют гомогенные (гидроксиды и карбонаты щелочных металлов) и гетерогенные (благородные и переходные металлы, оксиды переходных металлов, активированный уголь) катализаторы [63—65].

В работе [10] изучено распределение элементов (N, Ca, Na, K, P, S, Cl и Si) по продуктам автоклавной СКВ-газификации (600 °С, 30 МПа) куриного помета (состав приведен в табл. 1) в присутствии активированного угля (АУ). Установлено, что калий, натрий, азот и хлор переходят в водную фазу, кальций,

кремний и фосфор — в твердую фазу, а сера (в виде SO_4^{2-} - и $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов) распределена между двумя фазами. Исходя из бесцветной окраски водной фазы после СКВ-газификации, авторы [10] сделали вывод о полном превращении органического вещества КП.

При автоклавной СКВ-газификации КП (375—450 °С, $t_r = 5$ —35 мин, содержание биомассы 2,5—3,5 %) в присутствии Ni/AU/CeO₂-катализатора максимальный выход H₂ (10,1 моль/кг) получен при 450 °С [37]. С помощью ГХ/МС показано, что в присутствии катализатора содержание фенолов и N-содержащих веществ в водной фазе снижается, тогда как содержание фуранов и алифатических соединений увеличивается.

В работе [66] исследовано влияние АУ на СКВ-газификацию куриного помета ($W = 81,3$ %, $A^d = 26,8$ %, эмпирическая формула $\text{C}_{1,60}\text{N}_{0,07}\text{S}_{0,006}\text{O}_{0,73}$) с помощью реактора кипящего слоя при 500—620 °С, 24 МПа. Показано, что даже без добавления катализатора эффективность газификации при 620 °С достигает 99,2 %. Максимальный выход H₂ (25,2 моль/кг) получен при 600 °С с добавкой АУ (6 мас. %). К сожалению, в работе [66] не указано, какая часть этого водорода образовалась при реакции СКВ с АУ. С помощью ГХ/МС в отходящей воде (собранной на выходе из реактора) идентифицированы алифатические спирты, фенол, бензол, нафталин и их алкильные производные, N-содержащие соединения, в том числе гетероциклические. Выявлена способность АУ к концентрированию элементов, таких как кальций, магний, кремний, фосфор и калий. Данные по содержанию H₂S и NH₃ в газовой фазе в работе [66] не приводятся.

В работе [67] с помощью автоклава проведен сравнительный анализ СКВ-газификации СН (500 °С, 28 МПа) в присутствии катализаторов (Pd/AU, Ru/Al₂O₃, Ru/AU, АУ и NaOH), в том числе с добавкой H₂O₂ в качестве окислителя (80 % от стехиометрического количества). Максимум эффективности производства H₂ получен в присутствии катализатора Pd/AU, однако при добавлении NaOH наблюдалась наибольшая конверсия ОВ. Показано [67], что в присутствии окислителя выход H₂ и СН₄ снижается на 35 %, содержание ионов NH₄⁺ в жидкой фазе и содержание H₂S в газовой фазе снижаются соответственно на 60 и 20 %.

При исследовании газификации высушенного КП ($A^d = 21,6$ %, эмпирическая формула $\text{C}_{1,63}\text{N}_{0,13}\text{S}_{0,016}\text{O}_{0,79}$) в потоке N₂/H₂O без и с добавлением O₂ (0—15 об. %) при 900 °С и 0,1 МПа в полупроточном реакторе установлено [68], что увеличение содержания O₂ в реакционной смеси до 12 % приводит к почти 70 %-ному снижению времени реакции и 15 %-ному снижению энергозатрат на реализацию процесса. В качестве недостатка используемой схемы авторы [68] отмечают осаждение смолистых веществ на внутренней поверхности магистралей. Принимая во внимание свойства воды выше ее критической точки [13—17], можно предположить, что увеличение плотности водяного пара (давления) в работе [68] могло бы предотвратить осаждение смолистых веществ на поверхности магистралей.

В целом, анализ литературных данных показывает, что исследования СКВ-газификации СН и КП ориентированы, прежде всего, на получение водорода. По-видимому, это является следствием кажущейся возможности решения экологических проблем, обусловленных выделением CO₂ при сжигании ископаемых топлив. Однако здесь имеется ряд нерешенных вопросов, связанных с высокими энергозатратами на получение водорода, его хранением и

транспортировкой, а также накоплением водорода в атмосфере вследствие различного вида утечек [69, 70]. Отметим, что взаимодействие водорода с озоном может привести к истощению озонового слоя [71] и, как следствие, к усилению потока опасного УФ-излучения на поверхность Земли. Кроме того, при рассмотрении СКВ-газификации отходов не принимается во внимание тот факт, что наряду с H_2 в составе продуктов присутствуют NH_3 и H_2S , удаление которых из газового потока потребует установки сорбционных устройств. Также не обсуждается вопрос о том, как использовать или очищать полученную после СКВ-газификации воду, содержащую целый спектр ароматических соединений, включая фенолы, полициклические ароматические углеводороды, N-содержащие гетероциклические соединения и диоксины [60, 66, 72]. Очевидно, что решение проблемы полной утилизации токсичных отходов свиноводства и птицеводства с получением технической воды и тепла может обеспечить лишь их окисление в сверхкритическом водокислородном флюиде при избытке окислителя.

ПЕРСПЕКТИВЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ВОДОКИСЛОРОДНОМ ФЛЮИДЕ

Исходя из того, что конечными продуктами окисления гетероатомных органических соединений в СКВ являются N_2 и минеральные кислоты [21–23, 26, 27], уравнение полного превращения биомассы можно записать в следующем виде:



В отличие от СКВ-газификации (реакция 1), требующей подвода тепла от внешних источников, окисление органических веществ в СКВ (реакция 5) протекает с выделением тепла. Однако из-за низкой теплотворной способности и малого содержания ОВ в отходах (табл. 1) количество энергии, выделяющейся при его окислении, не всегда компенсирует затраты на нагрев воды, входящей в состав отходов. Согласно справочным данным [20], для нагрева 1 кг воды от 25 до 600 °С при 25 МПа необходимо затратить 3,37 МДж (рис. 1).

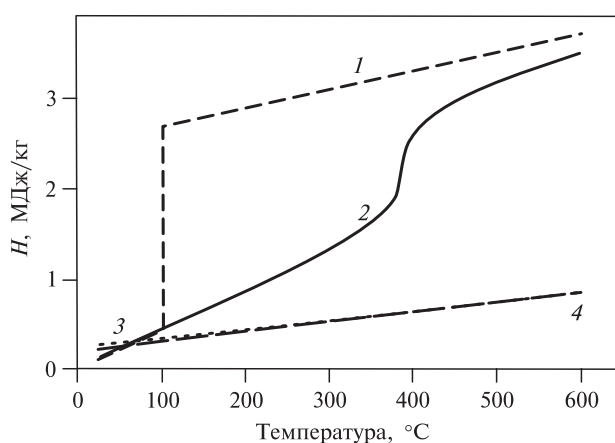


Рис. 1. Температурные зависимости энтальпии воды (1, 2) и кислорода (3, 4) при давлении 0,1 (1, 3) и 25,0 МПа (2, 4) по данным [20]

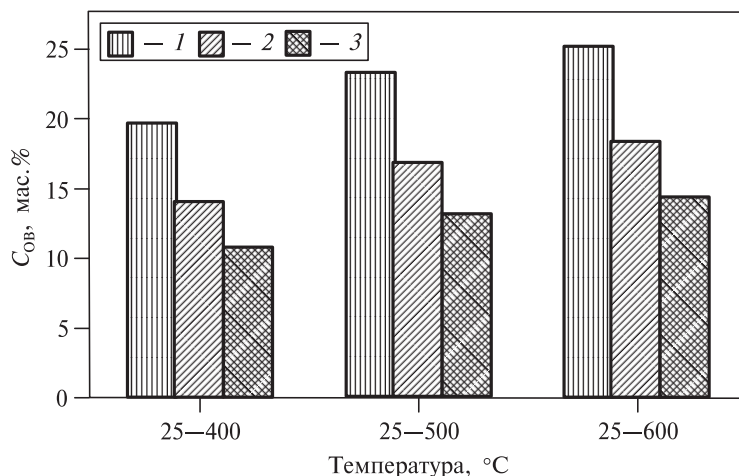


Рис. 2. Содержание органического вещества с высшей теплотой сгорания $\text{HHV} = 10$ (1), 15 (2) и 20 (3) МДж/кг в отходах, обеспечивающее нагрев воды от 25 до 400, 500 и 600 °C при 25,0 МПа в адиабатических условиях

Оценка, проведенная без учета тепловых потерь и затрат энергии на нагрев O_2 , показывает (рис. 2), что для осуществления процесса в автотермических условиях (без внешнего подвода тепла) содержание ОВ с высшей теплотой сгорания 15 МДж/кг в отходе должно быть не менее 18,3 %. Это означает, что при утилизации отходов в СКВ/ O_2 -флюиде может потребоваться либо концентрирование ОВ, либо использование дополнительного топлива (например, низших спиртов [73, 74] или метана [75]).

В работах [76, 77] предложена схема (рис. 3, см. цв. вкладку) и проведен термодинамический анализ процесса переработки свиного навоза с получением H_2 и электрической энергии. Производительность системы составляет 650 т/день (в расчете на сухой СН). При расчетах использованы следующие характеристики СН: $W = 6,3\%$, $A^d = 22,1\%$, эмпирическая формула $\text{CH}_{2,21}\text{N}_{0,06}\text{S}_{0,006}\text{O}_{0,46}$, $\text{HHV} = 16,86$ МДж/кг. Для основных блоков приняты следующие операционные параметры: газификации — 620 °C, 25 МПа; окисления — 800–1100 °C, 25 МПа; подготовки жидкого кислорода — -195 °C, 1,8 МПа; эффективность теплообменников 100 %. Образование карбонизованного остатка и смолистых веществ при расчетах не учитывалось. В блоке СКВ-газификации предварительно нагретая вода, поступающая из теплообменника, смешивается со СН для обеспечения быстрого нагрева реакционной смеси (рис. 3). Тепло, необходимое для нагрева смеси вода/СН в блоке газификации, поступает из блока окисления за счет тепловыделения при сжигании горючих газов, остающихся после сепарации H_2 (рис. 3). По мнению авторов [76, 77], разделение процессов газификации и окисления предотвращает коррозию реакционной системы из-за удаления минеральных компонентов в блоке газификации. Показано [76], что наибольший выход H_2 (до 500 кг/ч) реализуется при отношении вода/СН = 7; энергоэффективность процесса с учетом рекуперации тепла при 50 %-ном содержании СН в реакционной смеси составит 79,85 %. Согласно [77], при увеличении содержания СН в смеси от 50 до 70 % энергоэффективность процесса увеличится на 3 %, а ожидаемая мощность производства электроэнергии составит 14,12 МВт.

Результаты экспериментальных исследований [64, 65, 78, 79] показывают, что увеличение отношения биомасса/вода при СКВ-газификации приводит к снижению эффективности производства H_2 , увеличению выхода смолистых веществ и карбонизованного остатка (особенно при высоком содержании ароматических соединений). Оптимальным для СКВ-газификации считается [65, 78, 79] содержание биомассы в воде на уровне 10—15 мас. %. Это позволяет предположить, что при последовательном расположении блоков газификации и окисления (рис. 3) часть органического вещества CH конвертируется в карбонизованный остаток и смолистые вещества, и заявленные в работах [76, 77] величины энергоэффективности и мощности производства электроэнергии не могут быть достигнуты. Кроме того, как отмечают авторы обзора [80], сжигание горючих газов в СКВ при температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ к настоящему времени не обеспечено конструкционными материалами и оборудованием.

Экспериментальные данные по полному окислению отходов птицеводства и свиноводства в СКВ/ O_2 -флюиде нами не обнаружены. Однако, из имеющихся результатов по утилизации отходов биомассы [25, 75], осадков промышленных и муниципальных стоков [17, 73, 74, 81, 82] можно заключить, что степень превращения CH и KP в СКВ/ O_2 -флюиде будет определяться температурой, коэффициентом избытка кислорода и временем реакции, тогда как высокая стоимость сжатого кислорода, неоднородный состав отходов и наличие в них твердых частиц, осаждение солей и коррозия конструкционных материалов станут основными проблемами практической реализации процесса.

В качестве окислителей наиболее часто используют кислород, пероксид водорода и воздух. Пероксид водорода используется, главным образом, в лабораторных исследованиях из-за простоты подачи в реакционную систему, однако его применение в промышленных установках ограничивается высокой стоимостью. Поскольку основные затраты связаны с нагревом реагентов и их сжатием, использование воздуха является нецелесообразным из-за высокого парциального давления N_2 в реакционной смеси и большого энергопотребления компрессоров. Согласно [83], при обогащении воздуха кислородом до 40 % капиталовложения в компрессор и мембранный сепаратор компенсируются меньшими затратами на электроэнергию.

На рис. 4 показано сравнение затрат на сжатие газообразного и жидкого кислорода, воздуха и воздуха, обогащенного кислородом [83, 84]. Стоимость электроэнергии, газообразного O_2 и жидкого O_2 приняты равными соответственно 0,08 долл./кВт·ч, 80 долл./т и 100 долл./т.

Из этих данных следует, что использование воздуха, обогащенного кислородом, является наиболее экономически выгодным. С другой стороны, использование чистого кислорода обладает рядом преимуществ, связанных с возможностью возвращения избыточного O_2 в технологический процесс. Последнее особенно актуально при утилизации отходов, содержащих ароматические соединения, для полного превращения которых требуется большой избыток O_2 .

В работе [85] с использованием программного пакета Aspen Plus показано, что при рециркуляции избыточного O_2 суммарные затраты на переработку отходов в СКВ/ O_2 -флюиде могут быть снижены на 18,8 %. Авторы [85] отмечают, что наличие N_2 в газовом потоке (в случае использования воздуха в качестве окислителя и/или утилизации N -содержащего отхода) препятствует разделению смеси CO_2/O_2 и, следовательно, затрудняет рециркуляцию избыточного O_2 .

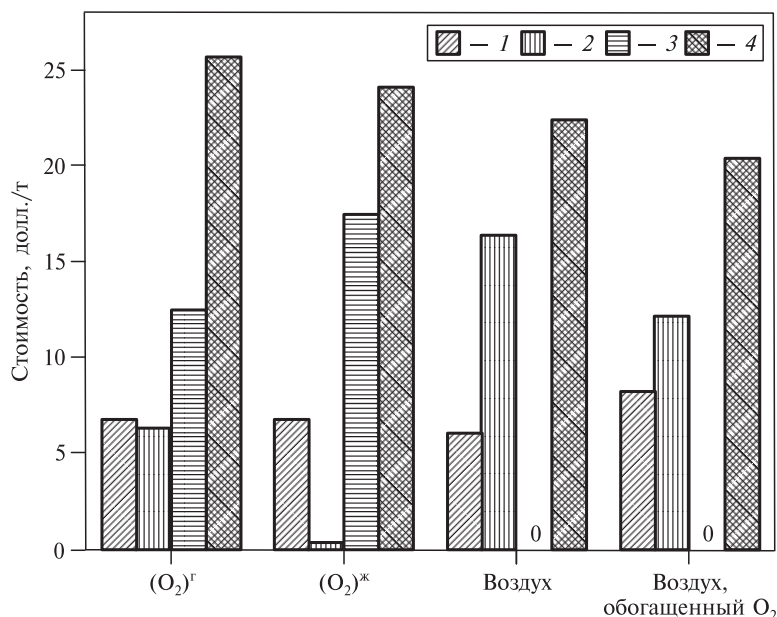


Рис. 4. Сравнение затрат на сжатие окислителей при СКВ-окислении метанола ($C_{CH_3OH} = 6$ мас. %, расход 1000 кг/ч, $OR = 1,5$) по данным [83, 84]:
 1 – оборудование; 2 – электроэнергия; 3 – материалы; 4 – суммарные

В работе [73] разработана концепция дизайна предприятия (рис. 5) по переработке отхода, содержащего осадки муниципальных стоков и производства красителей, производительностью 50 т/день. Окисление отхода с содержанием воды 88,0 % и теплотворной способностью 9,1 МДж/кг в СКВ/O₂-флюиде предложено осуществлять при 580 °С, 25 МПа, коэффициенте избытка кислорода $OR = 1,2$. На основе результатов тестовых испытаний сплавы инконель 625 и инколой 800 выбраны для изготовления реактора и теплообменника соответственно. Перед окислением отход подвергается гидролизу при 170 °С в течение 3 ч. Для запуска реактора и обеспечения автотермических условий процесса предложено использовать метанол. Для предотвращения локального перегрева кислород подается в реакционный объем через отверстия в магистрали его подачи, расположенной вдоль оси трубчатого зигзагообразного реактора. Суммарная стоимость оборудования оценивается на уровне 3,12 млн долларов, потребление кислорода и электрической энергии составит 222 кг/ч и 272,6 кВт·ч/ч соответственно.

Поскольку отходы, как правило, содержат водорастворимые минеральные компоненты и твердые частицы, то при переходе воды в сверхкритическое состояние из-за резкого уменьшения ее вязкости [20] и растворимости в ней минеральных компонентов [31–33] происходит их осаждение. В некоторых случаях это может приводить к закупориванию трубопроводов, чему способствуют изменение направления вектора скорости потока, горизонтальное расположение трубопроводов и их малый диаметр. Очевидно, что зигзагообразная форма реактора (рис. 5), предложенная в работе [73], будет способствовать его закупориванию осаждающимися твердыми частицами. Прямоточная и спиралевидная форма реактора, а также турбулентный режим течения препятствуют блокированию трубопроводов.

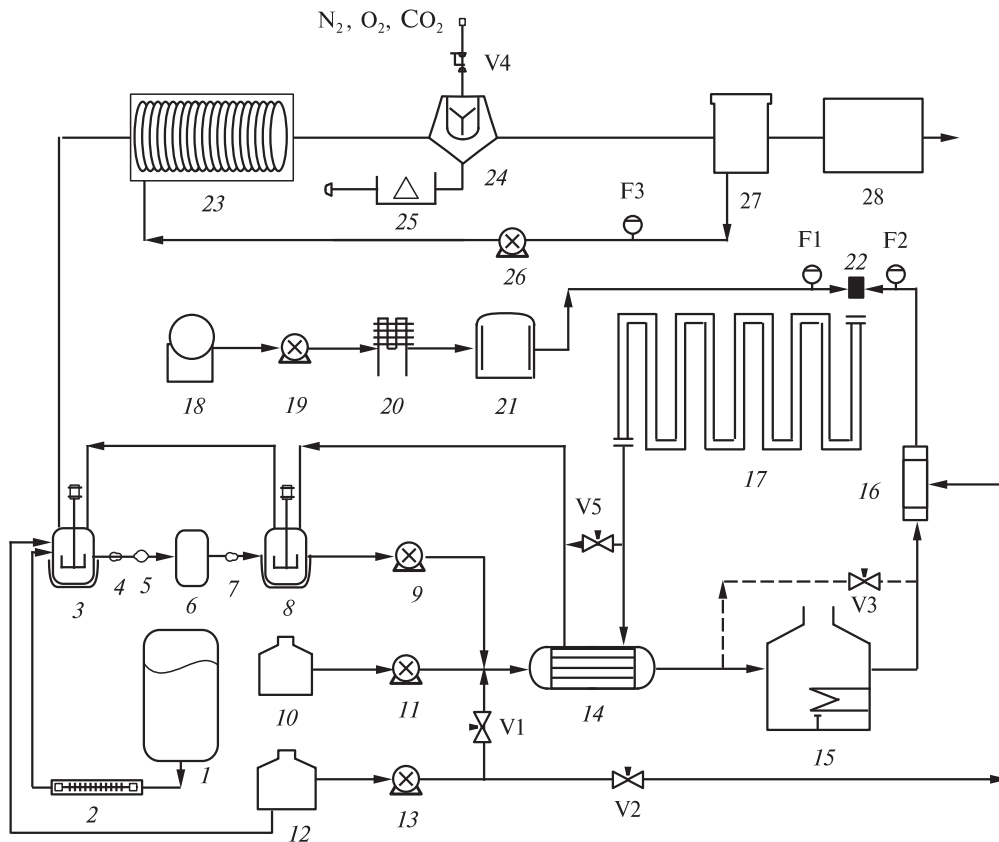


Рис. 5. Блок-схема коммерческого предприятия по переработке иловых осадков муниципальных стоков в СКВ/ O_2 -флюиде, предложенная в работе [73]:

1 — емкость с иловым осадком; 2 — скруббер; 3, 8 — емкости подготовки сырья; 4, 7 — винтовые насосы; 5 — насос гомогенного эмульгирования; 6 — емкость с сырьем; 9 — мембранный насос; 10 — емкость с метанолом; 11, 13, 26 — плунжерные насосы; 12 — емкость с водой; 14 — теплообменник; 15 — печь; 16 — многосопловой перегреватель; 17 — трубчатый реактор; 18 — емкость с жидким O_2 ; 19 — насос; 20 — испаритель; 21 — буферная емкость; 22 — смеситель; 23 — устройство сброса давления; 24 — трехфазный сепаратор; 25 — центрифуга; 27 — емкость для сбора продуктов; 28 — блок вторичной обработки; F1—F3 — расходомеры; V1—V5 — электрические клапаны

С проблемой осаждения твердых частиц столкнулись авторы работы [82] при отработке режимов утилизации нефтяного шлама в СКВ/ O_2 -флюиде ($520\text{--}580\text{ }^\circ\text{C}$, $23\text{--}25\text{ МПа}$, $OR = 1,1\text{--}1,3$) с помощью зигзагообразного реактора. В шламе содержались частицы размером до $1,5\text{ мм}$, основную массу ($\approx 60\%$) составляли частицы размером менее 100 мкм . Исходя из результатов испытаний и теоретических расчетов температурных зависимостей критической скорости потока и минимального диаметра трубопроводов (рис. 6, см. цв. вкладку), авторами [82] сделан вывод о необходимости измельчения твердых частиц до размера менее 50 мкм перед подачей шлама в реакционную систему для ее бесперебойного функционирования.

В работе [25] осуществлено полное окисление отхода целлюлозно-бумажной промышленности в СКВ/ O_2 -флюиде при давлении 25 МПа , градиенте температуры вдоль вертикальной оси трубчатого реактора $390\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, $OR \leq 2,52$, в

присутствии NaOH (1,6 мас. %). Отход ($W = 92,5\%$, $A^d = 23,5\%$, эмпирическая формула $CH_{1,51}N_{0,05}S_{0,03}Cl_{0,01}O_{0,54}$, ННВ = 20,84 МДж/кг) содержал частицы Al_2O_3 со средним размером 100 мкм. Реагенты подавали в реактор без предварительного нагрева, вывод реактора на рабочие параметры осуществляли с помощью внешних нагревателей (рис. 7, см. цв. вкладку). Градиент температуры вдоль оси реактора и его вертикальное расположение обеспечивали отсутствие спекания отхода в верхней части реактора, высокую скорость окисления в нижней части реактора, сепарацию твердых частиц и интенсивную конвекцию. Зольный остаток накапливался в нижней части реактора. В работе [75] окисление этого отхода реализовано при разных способах ввода метана в реакционный объем в условиях аналогичных [25]. Для предотвращения перегрева реактора предусмотрена подача в него воды по байпасной линии подачи метана (рис. 7). Установлено [75], что распределенный ввод метана позволяет не только компенсировать тепловые затраты на нагрев реагентов, но и снизить избыток кислорода (до $OR = 1,16$), необходимый для полного окисления ОВ. Результаты исследования совместного окисления фенола и метана в СКВ/ O_2 флюиде (500 °С, 25 МПа) при различных способах подачи реагентов в реактор показывают [86], что на полноту превращения отходов влияет не столько тепловыделение при окислении дополнительного топлива, сколько смешение компонентов реакционной смеси.

Очевидно, что утилизация отходов потребует периодического удаления минеральных компонентов и твердых частиц из реакционного объема. Решением этой проблемы может стать использование блочной системы реакторов с общей подачей реагентов и периодической продувкой реакторов сжатым воздухом или водяным паром, а также создание градиента температуры вдоль оси реактора и/или изменение вектора скорости потока реагентов. В работе [87] предложена конструкция реактора (рис. 8а, см. цв. вкладку) для утилизации осадка муниципальных стоков в СКВ/ O_2 -флюиде. Для тепловой и коррозионной защиты основной (внешней) стенки реактора в нем имеется цилиндрический перфорированный экран. В зазоре между стенкой реактора и экраном циркулирует вода при температуре ниже критической, что обеспечивает оттеснение высокотемпературного раствора реагентов от внутренней поверхности экрана. Дополнительно теплосъем с высокотемпературной зоны осуществляется с помощью змеевика, в котором циркулирует вода. Нижняя часть реактора находится при температуре ниже критической, что приводит к конденсации воды и растворению солей, осаждающихся в верхней части реактора. Разделение твердых частиц и газового потока происходит не только под действием силы тяжести, но и за счет изменения направления вектора движения газового потока. В работе [74] разработана конструкция У-образного реактора (рис. 8б) и осуществлена полная утилизация осадка муниципальных стоков в СКВ/ O_2 -флюиде с использованием изопропилового спирта в качестве дополнительного топлива. Угол между ответвленной и вертикальной секциями реактора составляет 70°. Принципы функционирования этого реактора аналогичны [87]. Отличие состоит в использовании воздуха в качестве защитного флюида и окислителя, обеспечивающего полноту превращения ОВ. Авторы [74] отмечают, что подача предварительно нагретого осадка (содержание сухого вещества 12 мас. %) в реактор без разбавления приводит к закупориванию трубопроводов; разбавление осадка водой в 2,5 раза, с одной стороны, предотвращает закупоривание, а с другой, снижает энергоэффективность процесса.

Проблема коррозии, вызываемой взаимодействием конструкционных материалов с образующимися минеральными кислотами (прежде всего, HCl и H_2SO_4), может быть решена [24, 25, 75, 82] посредством добавления щелочи (карбонаты и/или гидроксиды щелочных металлов). Сравнение результатов [25, 88] показывает, что добавление щелочи при утилизации отходов в СКВ/ O_2 -флюиде не только снижает коррозию, но и ускоряет окисление OB из-за подавления реакций рекомбинации радикальных фрагментов [89]. Стали и сплавы с высоким содержанием никеля рассматриваются в качестве наиболее перспективных конструкционных материалов [17, 80, 90]. Авторы [79—81, 90] отмечают, что из-за наличия в воде растворенных солей, кислорода и углекислого газа наиболее интенсивно коррозия протекает в интервале температуры 250—420 °С; использование деионизированной и дегазированной воды в качестве теплоносителя (оборотной воды) способствует стабильной эффективности теплообменников и продляет срок их бесперебойной работы.

Как отмечено выше, использование щелочного катализатора и дополнительного топлива позволяет достичь полного окисления OB отходов в СКВ/ O_2 -флюиде, а низкая растворимость минеральных компонентов в СКВ приводит к их осаждению в реакционном объеме. Это означает, что высокотемпературный газовый поток на выходе из реактора будет содержать только водяной пар, диоксид углерода, кислород и азот. После рекуперации тепла и сепарации газов свиноводческое или птицеводческое предприятие может вырабатывать большие объемы горячей воды для повторного использования в технологическом процессе, т. е. обеспечивать производство не только теплом, но и технической водой, снижая при этом нагрузку на окружающую среду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа литературных данных следует, что при хранении отходы свиноводства и птицеводства выделяют в атмосферу большое количество токсичных веществ и парниковых газов. В то же время, эти отходы могут быть использованы в качестве источника полезных веществ в сельском хозяйстве и возобновляемого топлива в энергетике. Использование суб- и сверхкритической воды для этой цели рассматривается в качестве наиболее экологически безопасного пути вовлечения таких отходов в хозяйственный оборот. Показано, что большая часть исследований превращения свиного навоза и куриного помета в сверхкритической воде направлена на получение водорода. Обсуждаются проблемы практической реализации сжигания отходов в сверхкритическом водокислородном флюиде, обусловленные сложным химическим и дисперсным составом отходов, высокой степенью их обводненности, высокой стоимостью сжатого кислорода и коррозией конструкционных материалов. Исходя из имеющихся литературных данных сформулировано несколько рекомендаций, способствующих поиску технических и технологических решений практической реализации утилизации отходов свиноводства и птицеводства в сверхкритическом водокислородном флюиде.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-20003, <https://rscf.ru/project/22-19-20003/> при финансовой поддержке Правительства Новосибирской области № р-10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ЕМИСС государственная статистика. Поголовье скота и птицы в хозяйствах всех категорий. <https://fedstat.ru/indicator/31325>
2. *Giroto F., Cossi R.* // *Sustain. Agric. Rev.* 2017. Vol. 22. P. 1
3. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 г. № 242 «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов». <https://rpn.gov.ru/documents/legal/rpn/>
4. *Liu D., Nyord T., Rong L., Feilberg A.* // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 639. P. 1079.
5. *Trabue S., Scoggin K., Tyndall J., Sauer T., Hernandez-Ramirez G., Pfeiffer R., Hatfield J.* // *J. Environ. Manag.* 2019. Vol. 233. P. 12.
6. *Trabue S.L., Kerr B.J., Scoggin K.D.* // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 689. P. 1115.
7. *Trabue S.L., Kerr B.J., Scoggin K.D., Andersen D., van Weelden M.* // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 755. No 142528.
8. *Donham K.J., Yeggy J., Dague R.R.* // *Biological Wastes.* 1988. Vol. 24. P. 161.
9. *Чередниченко О.А.* // *Мир науки, культуры и образования.* 2014. № 6 (49). С. 276.
10. *Yanagida T., Minowa T., Nakamura A., Matsumura Y., Noda Y.* // *J. Japan Inst. Energy.* 2007. Vol. 66. P. 731.
11. *Никифоров Л.Л., Чилина Л.А.* // *Мясные технологии.* 2007. № 5. С. 22.
12. *Кудряшов В.* // *Птицепром.* 2017. № 2. С. 64.
13. *Akiya N., Savage P.E.* // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. P. 2725.
14. *Галкин А.А., Лунин В.В.* // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 1. С. 24.
15. *Kruse A., Dinjus E.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2007. Vol. 39. P. 362.
16. *Brunner G.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2009. Vol. 47. P. 373.
17. *Федяева О.Н., Востриков А.А.* // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика.* 2012. Т. 7. № 1. С. 64.
18. *Moriya T., Enomoto H.* // *Polym. Degrad. Stability.* 1999. Vol. 65. P. 373.
19. *Vostrikov A.A., Dubov D.Y., Sokol M.Y., Shishkin A.V., Fedyeva O.N.* // *J. Eng. Thermophys.* 2016. Vol. 25. P. 55..
20. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G., Linstrom P.J., Mallard W.G.* *Thermophysical Properties of Fluid Systems.* NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD, 2021.
21. *Lee H.-J., In J.-H., Hwang K.-Y., Lee C.-H.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. Vol. 43. P. 3223.
22. *Yang B., Cheng Z., Yuan T., Gao X., Tan Y., Ma Y., Shen Z.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2018. Vol. 93. P. 31
23. *Fedyeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A.* // *Combust. Flame.* 2019. Vol. 210. P. 183.
24. *Muthukumar P., Gupta R.B.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. Vol. 39. P. 4555.
25. *Fedyeva O.N., Morozov S.V., Vostrikov A.A.* // *Chemosphere.* 2021. Vol. 283. No 131239.
26. *Veriansyah B., Kim J.-D., Lee J.-C.* // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 147. P. 8.
27. *Fedyeva O.N., Shishkin A.V., Vostrikov A.A.* // *ACS Omega.* 2021. Vol. 6. P. 13134.
28. *Bowen Y., Zhiwen C., Zhemin S.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. Vol. 95. P. 40.
29. *Hodes M., Marrone P.A., Hong G.T., Smith K.A., Tester J.W.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2004. Vol. 29. P. 265.
30. *Voisin T., Erriguibele A., Ballengien D., Mateous D., Kunegel A., Cansell F., Aymonier C.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2017. Vol. 120. P. 18.
31. *Ding X., Sheehan J.D., Zhang T., Shen Z., Wang Y., Jiang Z., Fang T.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2022. Vol. 181. No 105488.
32. *Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Борисова Л.С., Каширицев В.А.* // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* 2011. Т. 6. № 4. С. 60.
33. *Востриков А.А., Федяева О.Н.* // *Тезисы докладов IX Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 9—14 октября 2017 г., Сочи, Россия.* С. 487.
34. *Shen X., Huang G., Zengling H., Yang Z., Han L.* // *Appl. Energy.* 2015. Vol. 160. P. 108.
35. *Xiong J., Pan Z., Xiao X., Huang H., Lai F., Wang J., Chan S.* // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis.* 2019. Vol. 144. No 104692.
36. *Li Q., Zhang S., Gholizadeh M., Yuan X., Sarkar B., Vithanage M., Masek O., Ok Y.S.* // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 786. No. 147381.

37. Babaei K., Bozorg A., Tavasoli A. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2021. Vol. 159. No 105318.
38. Blanes-Vidal V., Hansen M.N., Adamsen A.P.S., Feilberg A., Petersen S.O., Jensen B.B. // Atmospheric Environ. 2009. Vol. 43. P. 2997
39. Feilberg A., Liu D., Adamsen A.P.S., Hansen M.N., Jonassen E.N. // Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. P. 5894.
40. Traube S., Kerr B., Scoggin K. // J. Environ. Quality. 2016. Vol. 45. P. 915.
41. Ni J.-G., Robarge W.P., Xiao C., Heber A.J. // Chemosphere. 2012. Vol. 89. P. 769.
42. Miller D.N., Varel V.H. // J. Anim. Sci. 2003. Vol. 81. P. 2131.
43. Van der Heyden C., Demeyer P., Volcke E.I.P. // Biosystems Eng. 2015. Vol. 134. P. 74.
44. Dunlop M. Dust and odour emissions from meat chicken sheds. Queensland: Australian Poultry CRC Pty Ltd., 2011.
45. Kalus K., Opalinski S., Maurer D., Rice S., Koziel J.A., Koriusz M., Dodrazanski Z., Kolacz R., Gutarowska B. // Front. Environ. Sci. Eng. 2017. Vol. 11. No 3. P. 7.
46. Schnitzer M.I., Monreal C.M., Jandl G., Leinweber P., Fransham P.B. // J. Environ. Sci. Health. Part B. 2007. Vol. 42. No 1. P. 79.
47. Schnitzer M.I., Monreal C.M., Jandl G. // J. Environ. Sci. Health. Part B. 2008. Vol. 43 No. 1. P. 81.
48. Szogi A.A., Vanotti M.B., Hubt P.G. // J. Environ. Manag. 2015. Vol. 157. P. 1.
49. Ekpo U., Ross A.B., Camargo-Valero M.A., Fletcher L.A. // Biores. Technol. 2016. Vol. 214. P. 637.
50. Song C., Shan S., Yang C., Zhang C., Zhou X., Ma Q., Yrjala K., Zhang H., Cao Y. // Sci. Total Environ. 2020. Vol. 720. No 137423.
51. Sushkova S., Minkina T., Chaplygin V., Nevidomskaya D., Rajput V., Bauer T., Mazarji M., Bren A.B., Popov I., Mazanko M. // J. Sci. Food Agric. 2021. Vol. 101. P. 1523.
52. Sharara A.M., Sadaka S.S. // Energies. 2018. Vol. 11. No 957.
53. Sharara A.M., Kim D., Sadaka S.S., Thoma G. // Energies. 2019. Vol. 12. No 4081.
54. Sitka A., Szulc P., Smykowski D., Jodkowski W. // Renew. Energy. 2021. Vol. 175. P. 422.
55. Wei N., Xu D., Hao B., Guo S., Guo Y., Wang S. // Water Res. 2021. Vol. 190. No 116634.
56. Yakaboylu O., Harinck J., Smit K.G., de Jong W. // Energies. 2015. Vol. 8. P. 894.
57. Bandura A.V., Lvov S.N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. Vol. 35. P. 15.
58. Xiu S., Shahbazi A., Shirley V., Cheng D. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2010. Vol. 88. P. 73.
59. Matsumura Y., Suganuma Y., Ichikawa T., Kim W., Nakashimada Y., Nishida K. // ACS Omega. 2021. Vol. 6. P. 23442..
60. Lu J., Watson J., Zeng J., Li H., Zhu Z., Wang M., Zhang Y., Liu Z. // Proc. Safety Environ. Protec. 2018. Vol. 115. P. 108.
61. Lang Q., Chen M., Guo Y., Liu Z., Gai C. // J. Environ. Manag. 2019. Vol. 234. P. 97.
62. Li S., Zou D., Li L., Wu L., Liu F., Zeng X., Wang H., Zhu Y., Xiao Z. // Chemosphere. 2020. Vol. 247. No 125962.
63. Correa C.R., Kruse A. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 133. P. 573.
64. Okolie J.A., Rana R., Nanda S., Dalai A.K., Kozinski J.A. // Sustain. Energy Fuels. 2019. Vol. 3. P. 578.
65. Hu Y., Gong M., Xing X., Wang H., Zeng Y., Xu C.C. // Renew. Sust. Energy Rev. 2020. Vol. 118. No 109529.
66. Cao W., Cao C., Guo L., Jin H., Durgusch M., Bernhardt D., Yao X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. P. 22722.
67. Yossef E.A., Elbeshbishy E., Hafez H., Nakhla G., Charpentier P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 11756
68. Hussein M.S., Burra K.G., Amano R.S., Gupta A.K. // Fuel. 2017. Vol. 189. P. 428.
69. Patterson J.D., Aydin M., Crotwell A.M., Petron G., Severinghaus J.P., Saltzman E.S. // Geophys. Res. Lett. 2020. Vol. 47. No e2020GL087787.
70. Patterson J.D., Aydin M., Crotwell A.M., Petron G., Severinghaus J.P., Krummel P.B., Landenfelds R.L., Saltzman E.S. // Proceed. National Academy Sci. United States America. 2021. Vol. 118 (36). No e2103335118.
71. Tromp T.K., Shia R., Allen M., Eiler J.M., Yung Y.L. // Science. 2003. Vol. 300. P. 1740.
72. Bircan S.Y., Kanamori R., Hasegawa Y., Ohba K., Matsumoto K., Kitagawa K. // Microchem. J. 2011. Vol. 99. P. 556.
73. Yang J., Wang S., Li Y., Zhang Y., Xu D. // J. Environ. Manag. 2019. Vol. 233. P. 131.

74. Chen Z., Chen H., Liu X., He C., Yue D., Xu Y. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 343. P. 351.
75. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Artamonov D.O., Shishkin A.V., Sokol M.Y. // J. Eng. Thermophys. 2021. Vol. 30. No 3. P. 350.
76. Ren C., Guo S., Wang Y., Liu S., Du M., Chen Y., Guo L. // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 427. No 131938.
77. Guo S., Ren C., Wang Y., Liu S., Du M., Chen Y., Guo L. // Energy Conv. Manag. 2021. Vol. 248. No 114809.
78. Федяева О.Н., Востриков А.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 3. С. 8.
79. Gutierrez Ortiz F.J. // Energy Conv. Manag. X. 2022. Vol. 14. No 100164.
80. Zhang F., Li Y., Liang Z., Wu T. // Biomass Bioenergy. 2022. Vol. 156. No 106322.
81. Tang X., Zheng Y., Liao Z., Wang Y., Yang J., Cai J. // Chem. Eng. Commun. 2021. Vol. 208. P. 1494.
82. Li Y., Wang S., Xu T., Li J., Zhang Y., Xu T., Yang J. // Process Saf. Environ. Protect. 2021. Vol. 149. P. 385.
83. Bermejo M.D., Martin A., Queiroz J.P.S., Cabeza P., Mato F., Cocero M.J. Supercritical water oxidation (SCWO) of solid, liquid and gaseous fuels for energy generation. In: Z. Fang, C. Xu (Eds.), Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries. Netherlands: Springer, 2014. P. 401.
84. Zhang F., Chen J., Su C., Chen S., Chen Z., Ding Y. // Process Saf. Environ. Protect. 2019. Vol. 131. P. 268.
85. Zhang F., Chen J., Su C., Ma C. // Processes. 2018. Vol. 6. P. 24.
86. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. // J. Eng. Thermophys. 2022. Vol. 31. No 1. P. 11.
87. Xu D.H., Wang S.Z., Gong Y.M., Guo Y., Tang X.Y., Ma H.H. // Chem. Eng. Res. Design. 2010. Vol. 88. P. 1515.
88. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Dubov D.Y., Sokol M.Y. // J. Supercrit. Fluids. 2020. Vol. 164. No 104933.
89. Lee G., Nunoura T., Matsumura Y., Yamamoto K. // J. Supercrit. Fluids. 2002. Vol. 24. P. 239.
90. Xu D., Guo S. Corrosion characteristics, mechanisms and control methods of candidate alloys in sub- and supercritical water. Xi'an Jiaotong University Press, 2022.

DISPOSAL OF WATERED TOXIC WASTE OF PIG AND POULTRY REARING IN SUB- AND SUPERCRITICAL WATER (REVIEW)

O.N. Fedyaeva — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia. ORCID 0000-0003-3088-5404. E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru (*for correspondence*)
A.A. Vostrikov — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia. ORCID 0000-0001-6177-4876. E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

Treatment of swine and poultry manure (waste of hazard class III) with water at parameters above its critical point ($T > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P > 22.1\text{ MPa}$) is considered as one of the promising methods for their environmentally friendly processing. The works devoted to liquefaction, carbonization, and gasification of swine and chicken manure in sub- and supercritical water are analyzed. The problems associated with the practical implementation of waste processing in supercritical water-oxygen fluid are discussed. Their source is, first of all, the high cost of compressed oxygen, the heterogeneous composition of the wastes and the presence of solid particles in them, precipitation of salts and corrosion of structural materials. It is shown that due to the high water content in the wastes and the low calorific value of the organic matter contained in them, the practical implementation of the process in autothermal conditions will require the use of additional fuel.

Key words: swine manure, chicken manure, biofuel, sub- and supercritical water, liquefaction, carbonization, gasification, oxidation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 22-19-20003, <https://rscf.ru/en/project/22-19-20003/>) and the Government of the Novosibirsk Region (Grant No. R-10).

REFERENCES

1. EMISS gosudarstvennaya statistika. Pogolov'e skota i pticy v khozyajstvax vsekh kategorij (*in Russ.*). <https://fedstat.ru/indicator/31325>.
2. *Girrotto F., Cossi R.* // *Sustain. Agric. Rev.* 2017. Vol. 22. P. 1.
3. Prikaz Rosprirodnadzora ot 22.05.2017 g. № 242 «Ob utverzhdenii Federal'nogo klassifikacionnogo». <https://rpn.gov.ru/documents/legal/rpn/> (*in Russ.*).
4. *Liu D., Nyord T., Rong L., Feilberg A.* // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 639. P. 1079.
5. *Trabue S., Scoggin K., Tyndall J., Sauer T., Hernandez-Ramirez G., Pfeiffer R., Hatfield J.* // *J. Environ. Manag.* 2019. Vol. 233. P. 12.
6. *Trabue S.L., Kerr B.J., Scoggin K.D.* // *Sci. Total Environ.* 2019. Vol. 689. P. 1115.
7. *Trabue S.L., Kerr B.J., Scoggin K.D., Andersen D., van Weelden M.* // *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 755. No 142528.
8. *Donham K.J., Yeggy J., Dague R.R.* // *Biological Wastes.* 1988. Vol. 24. P. 161.
9. *Cherednichenko O.A.* // *Mir nauki, kul'tury i obrazovaniya.* 2014. No 6 (49). P. 276 (*in Russ.*).
10. *Yanagida T., Minowa T., Nakamura A., Matsumura Y., Noda Y.* // *J. Japan Inst. Energy.* 2007. Vol. 66. P. 731.
11. *Nikiforov L.L., Chilina L.A.* // *Myasnye tekhnologii.* 2007. No 5. P. 22 (*in Russ.*).
12. *Kudryashov V.* // *Pticeprom.* 2017. No 2. P. 64. (*in Russ.*)
13. *Akiya N., Savage P.E.* // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102. P. 2725..
14. *Galkin A.A., Lunin V.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2005. Vol. 74. P. 21.
15. *Kruse A., Dinjus E.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2007. Vol. 39. P. 362.
16. *Brunner G.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2009. Vol. 47. P. 373.
17. *Fedyeva O.N., Vostrikov A.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2012. Vol. 6. P. 844.
18. *Moriya T., Enomoto H.* // *Polym. Degrad. Stability.* 1999. Vol. 65. P. 373.
19. *Vostrikov A.A., Dubov D.Y., Sokol M.Y., Shishkin A.V., Fedyeva O.N.* // *J. Eng. Thermophys.* 2016. Vol. 25. P. 55.
20. *Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G., Linstrom P.J., Mallard W.G.* *Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No. 69. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD, 2021.*
21. *Lee H.-J., In J.-H., Hwang K.-Y., Lee C.-H.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. Vol. 43. P. 3223.
22. *Yang B., Cheng Z., Yuan T., Gao X., Tan Y., Ma Y., Shen Z.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2018. Vol. 93. P. 31.
23. *Fedyeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A.* // *Combust. Flame.* 2019. Vol. 210. P. 183.
24. *Muthukumar P., Gupta R.B.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. Vol. 39. P. 4555.
25. *Fedyeva O.N., Morozov S.V., Vostrikov A.A.* // *Chemosphere.* 2021. Vol. 283. No 131239.
26. *Veriansyah B., Kim J.-D., Lee J.-C.* // *J. Hazard. Mater.* 2007. Vol. 147. P. 8.
27. *Fedyeva O.N., Shishkin A.V., Vostrikov A.A.* // *ACS Omega.* 2021. Vol. 6. P. 13134.
28. *Bowen Y., Zhiwen C., Zhemin S.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2019. Vol. 95. P. 40.
29. *Hodes M., Marrone P.A., Hong G.T., Smith K.A., Tester J.W.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2004. Vol. 29. P. 265.
30. *Voisin T., Erriguibele A., Ballengien D., Mateous D., Kunegel A., Cansell F., Aymonier C.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2017. Vol. 120. P. 18.
31. *Ding X., Sheehan J.D., Zhang T, Shen Z., Wang Y., Jiang Z., Fang T.* // *J. Supercrit. Fluids.* 2022. Vol. 181. No 105488.
32. *Fedyeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Y., Borisova L.S., Kashirtsev V.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2012. Vol. 6. P. 793.
33. *Vostrikov A.A., Fedyeva O.N.* // *IX Scientific and Engineering Conference on Supercritical Fluids: Fundamentals, Technologies, Innovations. Sochi, Russia. October 9—14. 2017. P. 226.*
34. *Shen X., Huang G., Zengling H., Yang Z., Han L.* // *Appl. Energy.* 2015. Vol. 160. P. 108.

35. Xiong J., Pan Z., Xiao X., Huang H., Lai F., Wang J., Chan S. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2019. Vol. 144. No 104692.
36. Li Q., Zhang S., Gholizadeh M., Yuan X., Sarkar B., Vithanage M., Masek O., Ok Y.S. // Sci. Total Environ. 2021. Vol. 786. No 147381.
37. Babaei K., Bozorg A., Tavasoli A. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2021. Vol. 159. No 105318.
38. Blanes-Vidal V., Hansen M.N., Adamsen A.P.S., Feilberg A., Petersen S.O., Jensen B.B. // Atmospheric Environ. 2009. Vol. 43. P. 2997.
39. Feilberg A., Liu D., Adamsen A.P.S., Hansen M.N., Jonassen E.N. // Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. P. 5894.
40. Traube S., Kerr B., Scoggin K. // J. Environ. Quality. 2016. Vol. 45. P. 915.
41. Ni J.-G., Robarge W.P., Xiao C., Heber A.J. // Chemosphere. 2012. Vol. 89. P. 769.
42. Miller D.N., Varel V.H. // J. Anim. Sci. 2003. Vol. 81. P. 2131.
43. Van der Heyden C., Demeyer P., Volcke E.I.P. // Biosystems Eng. 2015. Vol. 134. P. 74.
44. Dunlop M. Dust and odour emissions from meat chicken sheds. Queensland: Australian Poultry CRC Pty Ltd, 2011.
45. Kalus K., Opalinski S., Maurer D., Rice S., Koziel J.A., Koriusz M., Dodrazanski Z., Kolacz R., Gutarowska B. // Front. Environ. Sci. Eng. 2017. Vol. 11. No 3. P. 7.
46. Schnitzer M.I., Monreal C.M., Jandl G., Leinweber P., Fransham P.B. // J. Environ. Sci. Health. Part B. 2007. Vol. 42. No 1. P. 79.
47. Schnitzer M.I., Monreal C.M., Jandl G., // J. Environ. Sci. Health. Part B. 2008. Vol. 43. No 1. P. 81.
48. Szogi A.A., Vanotti M.B., Hubt P.G. // J. Environ. Manag. 2015. Vol. 157. P. 1.
49. Ekpo U., Ross A.B., Camargo-Valero M.A., Fletcher L.A. // Biores. Technol. 2016. Vol. 214. P. 637.
50. Song C., Shan S., Yang C., Zhang C., Zhou X., Ma Q., Yrjala K., Zhang H., Cao Y. // Sci. Total Environ. 2020. Vol. 720. No 137423.
51. Sushkova S., Minkina T., Chaplygin V., Nevidomskaya D., Rajput V., Bauer T., Mazarji M., Bren A.B., Popov I., Mazanko M. // J. Sci. Food Agric. 2021. Vol. 101. P. 1523.
52. Sharara A.M., Sadaka S.S. // Energies. 2018. Vol. 11. No 957.
53. Sharara A.M., Kim D., Sadaka S.S., Thoma G. // Energies. 2019. Vol. 12. No 4081.
54. Sitka A., Szulc P., Smykowski D., Jodkowski W. // Renew. Energy. 2021. Vol. 175. P. 422.
55. Wei N., Xu D., Hao B., Guo S., Guo Y., Wang S. // Water Res. 2021. Vol. 190. No 116634.
56. Yakaboylu O., Harinck J., Smit K.G., de Jong W. // Energies. 2015. Vol. 8. P. 894.
57. Bandura A.V., Lvov S.N. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. Vol. 35. P. 15.
58. Xiu S., Shahbazi A., Shirley V., Cheng D. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2010. Vol. 88. P. 73.
59. Matsumura Y., Suganuma Y., Ichikawa T., Kim W., Nakashimada Y., Nishida K. // ACS Omega. 2021. Vol. 6. P. 23442.
60. Lu J., Watson J., Zeng J., Li H., Zhu Z., Wang M., Zhang Y., Liu Z. // Proc. Safety Environ. Protec. 2018. Vol. 115. P. 108.
61. Lang Q., Chen M., Guo Y., Liu Z., Gai C. // J. Environ. Manag. 2019. Vol. 234. P. 97.
62. Li S., Zou D., Li L., Wu L., Liu F., Zeng X., Wang H., Zhu Y., Xiao Z. // Chemosphere. 2020. Vol. 247. No 125962.
63. Correa C.R., Kruse A. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 133. P. 573.
64. Okolie J.A., Rana R., Nanda S., Dalai A.K., Kozinski J.A. // Sustainable Energy Fuels. 2019. Vol. 3. P. 578.
65. Hu Y., Gong M., Xing X., Wang H., Zeng Y., Xu C.C. // Renew. Sust. Energy Rev. 2020. Vol. 118. No 109529.
66. Cao W., Cao C., Guo L., Jin H., Durgusch M., Bernhardt D., Yao X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. P. 22722.
67. Yossef E.A., Elbeshbishy E., Hafez H., Nakhla G., Charpentier P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 11756.
68. Hussein M.S., Burra K.G., Amano R.S., Gupta A.K. // Fuel. 2017. Vol. 189. P. 428.
69. Patterson J.D., Aydin M., Crotwell A.M., Petron G., Severinghaus J.P., Saltzman E.S. // Geophys. Res. Lett. 2020. Vol. 47. No e2020GL087787.
70. Patterson J.D., Aydin M., Crotwell A.M., Petron G., Severinghaus J.P., Krummel P.B., Landenfjelds R.L., Saltzman E.S. // Proceed. National Academy Sci. United States America. 2021. Vol. 118 (36). No e2103335118.
71. Tromp T.K., Shia R., Allen M., Eiler J.M., Yung Y.L. // Science. 2003. Vol. 300. P. 1740.

Переработка обводненных токсичных отходов свиноводства и птицеводства в суб- и сверхкритической воде (Обзор)

72. *Bircan S.Y., Kanamori R., Hasegawa Y., Ohba K., Matsumoto K., Kitagawa K.* // Microchem. J. 2011. Vol. 99. P. 556.
 73. *Yang J., Wang S., Li Y., Zhang Y., Xu D.* // J. Environ. Manag. 2019. Vol. 233. P. 131.
 74. *Chen Z., Chen H., Liu X., He C., Yue D., Xu Y.* // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 343. P. 351.
 75. *Fedyeva O.N., Vostrikov A.A., Artamonov D.O., Shishkin A.V., Sokol M.Y.* // J. Eng. Thermophys. 2021. Vol. 30. No 3. P. 350.
 76. *Ren C., Guo S., Wang Y., Liu S., Du M., Chen Y., Guo L.* // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 427. No 131938.
 77. *Guo S., Ren C., Wang Y., Liu S., Du M., Chen Y., Guo L.* // Energy Conv. Manag. 2021. Vol. 248. No 114809.
 78. *Fedyeva O.N., Vostrikov A.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. Vol. 13. P. 1071.
 79. *Gutierrez Ortiz F.J.* // Energy Conv. Manag. X. 2022. Vol. 14. No 100164.
 80. *Zhang F., Li Y., Liang Z., Wu T.* // Biomass Bioenergy. 2022. Vol. 156. No 106322.
 81. *Tang X., Zheng Y., Liao Z., Wang Y., Yang J., Cai J.* // Chem. Eng. Commun. 2021. Vol. 208. P. 1494.
 82. *Li Y., Wang S., Xu T., Li J., Zhang Y., Xu T., Yang J.* // Process Saf. Environ. Protect. 2021. Vol. 149. P. 385.
 83. *Bermejo M.D., Martin A., Queiroz J.P.S., Cabeza P., Mato F., Cocero M.J.* Supercritical water oxidation (SCWO) of solid, liquid and gaseous fuels for energy generation. In: Z. Fang, C. Xu (Eds.), Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries. Netherlands: Springer, 2014. P. 401.
 84. *Zhang F., Chen J., Su C., Chen S., Chen Z., Ding Y.* // Process Saf. Environ. Protect. 2019. Vol. 131. P. 268.
 85. *Zhang F., Chen J., Su C., Ma C.* // Processes. 2018. Vol. 6. P. 24.
 86. *Fedyeva O.N., Vostrikov A.A.* // J. Eng. Thermophys. 2022. Vol. 31. No 1. P. 11.
 87. *Xu D.H., Wang S.Z., Gong Y.M., Guo Y., Tang X.Y., Ma H.H.* // Chem. Eng. Res. Design. 2010. Vol. 88. P. 1515.
 88. *Fedyeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Dubov D.Y., Sokol M.Y.* // J. Supercrit. Fluids. 2020. Vol. 164. No 104933..
 89. *Lee G., Nunoura T., Matsumura Y., Yamamoto K.* // J. Supercrit. Fluids. 2002. Vol. 24. P. 239.
 90. *Xu D., Guo S.* Corrosion characteristics, mechanisms and control methods of candidate alloys in sub- and supercritical water. Xi'an Jiaotong University Press, 2022.
-
-