

На правах рукописи



АЕТОВ АЛМАЗ УРАЛОВИЧ

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО
ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДНОГО СТОКА
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ**

Специальность 1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань – 2026

Работа выполнена на кафедре теоретических основ теплотехники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: **Гумеров Фарид Мухамедович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Садыков Айдар Вагизович**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры высшей математики ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», г. Казань.
Абдуллаев Расул Нажмудинович, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией термодинамики веществ и материалов ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

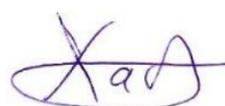
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева — КАИ», г. Казань.

Защита состоится «28» апреля 2026 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.479.03 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, д. 12.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте: <https://uust.ru/>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.479.03,
к.ф.-м.н.



Т.Р. Хабиров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современном мире роль химической промышленности крайне высока. Однако с ростом темпов производства растет и количество токсичных выбросов и отходов. Вследствие чего ресурсы расходуются крайне неэкономно, и самое главное, формируются серьезные экологические проблемы. Одним из важных источников подобных проблем являются сточные воды промышленных предприятий. Современные методы утилизации подобных отходов (термическое обезвреживание, захоронение и прочие) не всегда эффективны. К примеру, ПАО «Нижнекамскнефтехим» (ПАО «СИБУР Холдинг») в рамках несовершенных методов утилизации или вовсе при их отсутствии ежегодно теряет сырья на 2,3 млрд рублей. И, в том числе, речь идет о дорогостоящем молибденовом комплексе, участвующем в реакции окисления пропилена, который в итоге концентрируется в отмывной воде, подвергаемой термическому обезвреживанию, приводя тем самым к ежегодной потере до 45 т молибдена при его средней стоимости в 1,8 млн. руб. за тонну. Таким образом, отсутствие эффективного и рентабельного подхода к выделению солей молибдена из отмывной воды в совокупности с проблемой утилизации ценных органических компонентов этого стока делает ее в высшей степени актуальной. В качестве одного из перспективных способов решения вышеуказанных проблем может явиться использование процесса окисления загрязняющих водный сток компонентов, осуществляемого в сверхкритических флюидных (СКФ) условиях (СКВО процесс). В результате его осуществления органические компоненты отхода, как правило, подвергаются эффективной деструкции. Углеводороды за относительно короткий промежуток времени могут быть окислены до диоксида углерода и воды, а азотсодержащие соединения до азота или его пероксида. Неорганическая составляющая стока при этом выпадает в осадок, из которого впоследствии можно выделить соответствующие ценные компоненты. Учитывая, что надежды часто связаны с возможностями сверхкритических флюидных технологий и практическим отсутствием в этом случае базы данных по теплофизическим свойствам соответствующих термодинамических систем, определяющим возможности моделирования и масштабирования лабораторных результатов на промышленные установки, предпринятый в диссертационной работе поиск путей совершенствования процессов очистки промышленных водных стоков, реализованных в СКФ условиях, дополненный формированием соответствующей базы данных по теплофизическим свойствам веществ являются крайне актуальными.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «КНИТУ» при финансовой поддержке программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям РФ в рамках проекта № 15691ГУ/2020, Российского научного фонда в рамках гранта № 22-19-00117, Российского фонда фундаментальных исследований в рамках гранта № 18-29-06041, гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 (Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)).

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициент теплопроводности) исходного водного стока и его компонентов, а также изучение технологических закономерностей в рамках нового способа процесса утилизации органических компонентов отхода, осуществляемого в водной среде в сверхкритических флюидных условиях.

Основные задачи исследования:

1) Проведение модернизации двух экспериментальных установок, предназначенных для исследования изобарной теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности λ жидкофазных сред.

2) Экспериментальное исследование изобарных теплоемкостей C_p и коэффициентов теплопроводности λ промышленного водного стока и некоторых его компонентов (ацетофенон, монопропиленгликоль) в широком диапазоне изменения параметров состояния.

3) Создание оригинальной экспериментальной установки с проточным реактором и индукционным нагревом для осуществления процесса окисления промышленного водного стока в сверхкритических флюидных условиях.

4) Экспериментальное исследование технологических закономерностей процесса утилизации молибденсодержащего водного стока, осуществляемого в СБКФ и СКФ условиях.

5) Изучение влияния разнообразных параметров процесса (температура, избыток кислорода и концентрация водного стока) и установление кинетических закономерностей изучаемой реакции окисления.

6) Проведение моделирования предлагаемой технологии с использованием современных программных продуктов, включая разработку программы для ЭВМ в целях прогнозирования и планирования изучаемого процесса на основании большого массива данных.

Объектом исследования является молибденсодержащий промышленный водный сток завода стирола и полиэфирных смол ПАО «Нижекамскнефтехим» (ПАО «СИБУР Холдинг»). **Предметом исследования являются** процессы окисления в рамках утилизации промышленного водного стока.

Научная новизна работы:

1) Впервые получены экспериментальные данные по изобарной теплоёмкости и коэффициенту теплопроводности монопропиленгликоля, его водного раствора и ацетофенона, а также молибденсодержащих сточных вод — как исходных, так и подвергнутых ультразвуковому эмульгированию — в широком диапазоне температур и давлений.

2) Разработаны оригинальная экспериментальная установка проточного типа с индукционным нагревом и способ для исследования процессов утилизации промышленных водных стоков в сверхкритических флюидных условиях, обладающие патентной новизной.

3) Впервые реализован проточный режим реакции сверхкритического водного окисления применительно к утилизации молибденсодержащих сточных вод.

4) Установлены технологические закономерности окисления органических компонентов и молибденсодержащих сточных вод кислородом воздуха в сверхкритических флюидных условиях в проточном режиме с индукционным нагревом реактора.

5) Показано, что ключевыми факторами эффективности процесса утилизации молибденсодержащих сточных вод являются время пребывания стока в реакторе и избыток кислорода воздуха.

6) Разработана и запатентована программа для ЭВМ, предназначенная для прогнозирования эффективности процесса утилизации молибденсодержащих сточных вод.

7) Выполнено моделирование и технико-экономическое обоснование процесса сверхкритического водного окисления и пилотной установки утилизации молибденсодержащих сточных вод с использованием современных программных продуктов, направленные на оптимизацию промежуточных этапов и стратегическое управление внедрением технологии в промышленность.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1) Две модернизированные экспериментальные установки, предназначенных для исследования изобарной теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности λ жидкофазных сред.

2) Результаты экспериментального исследования изобарной теплоемкости молибденсодержащего водного стока и его компонентов (монопропиленгликоль и ацетофенон).

3) Результаты экспериментального исследования коэффициентов теплопроводности молибденсодержащего водного стока и его компонентов (монопропиленгликоль и ацетофенон).

4) Результаты экспериментального исследования кинетики реакций окисления (СКВО) молибденсодержащего водного стока с использованием кислорода воздуха в качестве и олеиновой и уксусной кислот, выступающих в качестве модельных систем.

5) Моделирование экспериментального исследования технологических закономерностей процесса окисления молибденсодержащего водного стока, осуществляемого в СКФ условиях.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в существенном пополнении базы данных по теплофизическим свойствам веществ, участвующих в процессе утилизации обсуждаемого водного стока, а также в дальнейшем развитии научных представлений о процессе окисления органических соединений в водных средах, находящихся в СКФ состоянии. В части практической значимости разработана оригинальная экспериментальная установка для окисления промышленных водных стоков, осуществляемого в СКФ условиях, обладающая патентной новизной, проведена модернизация двух экспериментальных установок, предназначенных для исследования изобарной теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности λ жидкофазных сред. Экспериментальная установка для

окисления промышленных водных стоков и результаты исследования технологических закономерностей процесса утилизации стока, могут явиться основой для разработки и создания промышленной установки, а разработанные теплообменно-реакторные блоки для проведения процесса очистки промышленных сточных вод при СБКФ и СКФ условиях, служат прототипом промышленной установки. Это экономически выгодно уже в настоящее время, что подтверждается актами о внедрении от АО «Татнефтехиминвест-холдинг», Инженерно-Внедренческого Центра «Инжехим», ООО «Ферри Ватт», ООО «К-Точка» и ООО «Компакт».

Методы исследования. Используются стандартизированные методы экспериментального исследования теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициент теплопроводности) веществ и описания кинетики реакции окисления полученных результатов.

Обоснованность и достоверность подтверждается использованием общепринятых методов исследования равновесных и переносных свойств, проведением контрольных измерений теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициент теплопроводности) веществ, для которых имеются надежные экспериментальные данные, а также использованием современной аттестованной измерительной аппаратуры и расчетом погрешностей результатов измерений.

Личный вклад состоит в формулировке и постановке задач научного исследования и их решении, в проведении экспериментальных исследований, обсуждении и обработке результатов, в формулировании выводов по проделанной работе.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (г. Москва, 2018); Международной научно-практической конференции «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана» (г. Алматы, Казахстан, 2019); 71-й, 72-й, 74-й Международных молодежных научных конференциях «Нефть и газ» (г. Москва, 2017, 2018, 2020); XVIII Международном симпозиуме «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение» (г. Казань, 2018); III Международной научной конференции «Наука будущего», IV Всероссийского форума «Наука будущего – наука молодых» (г. Сочи, 2019); XXIII Всероссийском аспирантско-магистерском научном семинаре, посвященный Дню энергетика (г. Казань, 2019); XXIII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (г. Н. Новгород, 2020); IX, X, XI, XII Научных-практических конференциях с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»; Vth International CONFERENCE «Actual Scientific & Technical Issues of Chemical Safety» (г. Казань, 2020); IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (г. Улан-Удэ, 2020); 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level (г. Новосибирск, 2021); IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (г. Казань, 2021); Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии»

(г. Воронеж, 2022); Kazan OIC Youth capital 2022, OIC Youth Scientific Congress (г. Казань, 2022); XIII, XV Всероссийских школах-конференциях молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (2022, 2024); VI, VII Всероссийских научно-технических конференциях «Интенсификация теплообменных процессов, промышленная безопасность и экология» (г. Казань, 2022, 2024); Международной научной конференции «Мономеры и современные проблемы нефтехимии» (г. Баку, Азербайджан, 2024); Международной научно-практической конференции «Энергетика: состояние и перспективы развития» (г. Душанбе, Таджикистан, 2024); Международной научно-технической конференции «Проблемы современной теплоэнергетики» (г. Липецк, 2024); Всероссийской конференции «XL Сибирский теплофизический семинар», посвященный 110-летию со дня рождения С.С. Кутателадзе и 300-летию Российской академии наук (г. Новосибирск, 2024); Всероссийском Форуме «Енисейская Теплофизика-2025» (г. Красноярск, 2025).

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника (отрасль науки – технические) по следующим направлениям исследования: 1. Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния; 6. Экспериментальные исследования, физическое и численное моделирование процессов переноса массы, импульса и энергии в многофазных системах и при фазовых превращениях. Отрасль науки – технические, поскольку работа носит прикладной характер. В рамках исследований разработаны и запатентованы оригинальные реактора СКВО и способы для исследования процесса утилизации промышленных водных стоков в СКФ условиях.

Публикации. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем ученой степени, соответствует требованиям ВАК Минобрнауки России. Содержание диссертационной работы достаточно полно отражено в научных публикациях. Результаты диссертационной работы изложены в 29 научных работах, в том числе 11 научных статьях, входящих в международную реферативную базу данных Web of Science/Scopus (из них 1 Q1 и 3 Q2), 4 – в журналах, входящем в базу данных RSCI, 9 научных статей в прочих рецензируемых журналах. Получено 4 патента РФ и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, а также опубликовано 30 тезисов докладов на конференциях Всероссийского и международного уровня. Общий объем публикаций – 12,93 усл. печ. л., из них личный вклад автора составляет 10,34 усл. печ. л.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения библиографического списка и шести приложений. Объем диссертации изложен на 222 страницы. Содержит 74 иллюстрации и 33 таблицы. Библиографический список включает 191 источник.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность коллективу кафедры теоретических основ и теплотехники ФГБОУ ВО КНИТУ: научному руководителю, профессору Гумерову Фариду Мухамедовичу, профессорам Усманову Рустему Айтугановичу и Зарипову Зуфару Ибрагимович, а также доценту Мазанову Сергею Ва-

лерьевичу за их ценные советы и помощь при проведении исследовательских работ в рамках данной диссертационной работы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, сформулированы цели и задачи. Раскрыта практическая значимость результатов работы, показана научная новизна. А также изложены основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе описаны современные методы утилизации промышленных водных стоков на территории России и в зарубежных странах. Рассмотрена проблема утилизации исследуемого молибденового промышленного отхода. Рассмотрена сущность метода сверхкритического водного окисления в рамках утилизации промышленных отходов. Сделан вывод о перспективности использования сверхкритических флюидов с точки зрения экономически выгодных и экологически безопасных процессов. Сформулированы цель и задачи проводимых исследований настоящей диссертационной работы.

Во второй главе диссертации описана природа критического состояния, особенности состояния воды в околокритической области. Показано, что свойства воды при ее переходе в область сверхкритического флюидного состояния ($T_{кр} = 647,15 \text{ К}$, $P_{кр} = 22,1 \text{ МПа}$) существенным образом изменяются. В частности, вода, полярная в жидком состоянии, в сверхкритическом флюидном состоянии становится практически неполярной и способной растворять многие неполярные химические соединения.

Третья глава диссертации посвящена методологическим основам экспериментов с обоснованием выбранных подходов, детальному описанию экспериментальных установок с указанием контрольных параметров, методам анализа полученных данных (инструментальные и расчетные способы) и их апробации.

Исследования изобарной теплоемкости чистых веществ (монопропиленгликоля и ацетофенона) и водного раствора монопропиленгликоля, а также молибденсодержащего водного стока проведено на модернизированной установке, созданной на базе сканирующего калориметра ИТ-с-400 (см. рис. 1).

Формула расчета изобарной теплоемкости имеет вид:

$$C_p(P, T) = C_p''(P, T) \cdot \frac{m''}{m} \cdot \frac{\tau - \tau_0}{\tau'' - \tau_0}, \quad (1)$$

где: $C_p(P, T)$, $C_p''(T)$ – изобарные теплоемкости исследуемого компонента при давлении P и температуре T и эталонного образца при давлении P_0 и температуре T_0 , {Дж/(кг·К)}; m и m'' – массы образца и эталонного вещества, (кг); τ и τ'' – время запаздывания измерительных термодатчиков для исследуемого и эталонного образцов, соответственно, (сек); τ_0 – время запаздывания измерительных термодатчиков пустой ячейки, (сек).

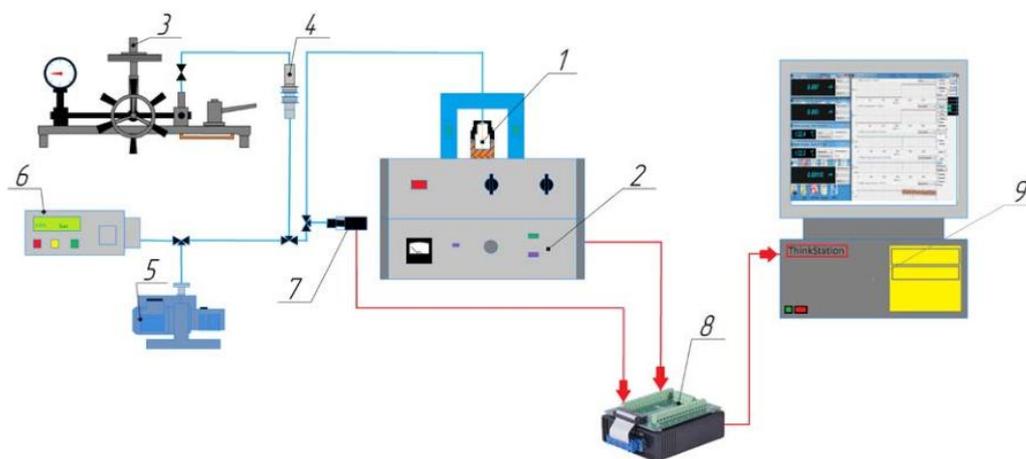


Рисунок 1 – Модернизированная экспериментальная установка по измерению изобарной теплоёмкости: 1 – ячейка; 2 – комплекс ИТ-с-400 измерительный; 3 – манометр грузопоршневой; 4 – узел раздельный сильфонный; 5 – насос вакуумный; 6 – насос жидкостной; 7 – датчик давления тензометрический; 8 – АЦП (аналогово-цифровой преобразователь); 9 – ноутбук

Экспериментальное исследование теплопроводности реализовано на модернизированной установке, реализующей метод нагретой нити, и позволяющей проводить определение значений коэффициентов теплопроводности в интервале температур (293,15 – 473,15) К при давлениях до 60 МПа (см. рис. 2). Основное расчётное соотношение метода имеет следующий вид:

$$\lambda = A \frac{Q - Q_k - Q_{из}}{\Delta T_{ж}} \quad (2)$$

где λ – коэффициент теплопроводности исследуемого вещества; A – геометрическая постоянная с учётом влияния эксцентриситета нити; $Q = I \cdot U$ – создаваемый тепловой поток; Q_k – часть теплоты, отводимая через концы нити; $Q_{из}$ – часть теплоты, переносимая излучением; $\Delta T_{ж}$ – перепад температуры в слое жидкости с учётом перепада в стенке капилляра.

Реализуемый в модернизируемой установке, по исследованию теплопроводности метод нагретой нити является на сегодняшний день наиболее разработанным и популярным. Принцип измерения по данному методу заключается в определении перепада температур в слое жидкости, расположенном между двумя коаксиальными цилиндрами, который вызван известным значением теплового потока, распространяющегося от внутреннего цилиндра в радиальном направлении. В основе данного метода лежит классическая задача теории теплообмена о теплопроводности через многослойную цилиндрическую стенку.

Экспериментальная проточная установка СКВО и реактор с индукционным нагревом с возможностью сбора сухого остатка, позволяющие работать до 1773,15 К и 25,5 МПа, приведены на рисунках 3 и 4 соответственно.

Подробно рассмотрена методика определения «химического потребления кислорода» (ХПК) на анализаторе ««Эксперт-003-ХПК» фотометрический», являющегося качественным показателем степени загрязнения сточных вод. Эффективность процесса окисления (относительно результатов ХПК) определялась по формуле:

$$X = 1 - \frac{X_{ПК\text{ кон}}}{X_{ПК\text{ нач}}} \quad (3)$$

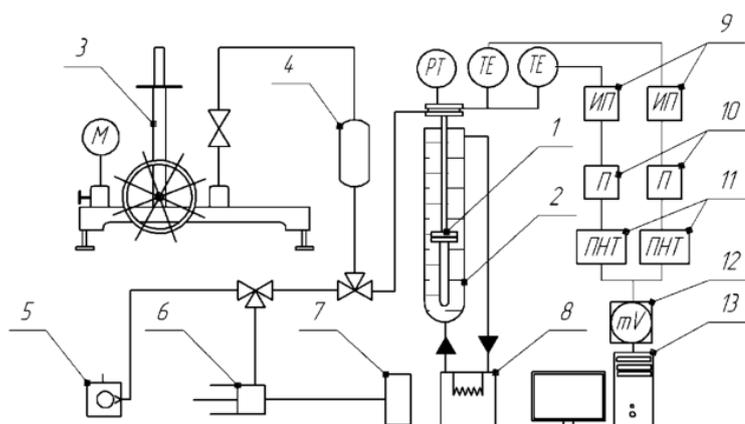


Рисунок 2 - Экспериментальной установки по исследованию коэффициентов теплопроводности: 1 – узел измерительный; 2 – стакан термостатируемый; 3 – манометр грузопоршневой; 4 – узел сифонный; 5 – насос вакуумный; 6 – насос жидкостной; 7 – сосуд с исследуемым образцом; 8 – термостат; 9 – источник питания; 10 – потенциометр; 11 – переключатель направления тока; 12 – милливольтметр цифровой; 13 – ноутбук

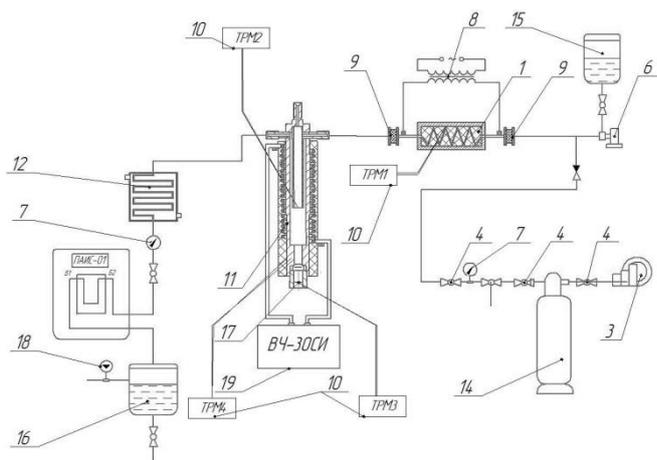


Рисунок 3 – Принципиальная схема проточной установки сверхкритического водного окисления (СКВО)

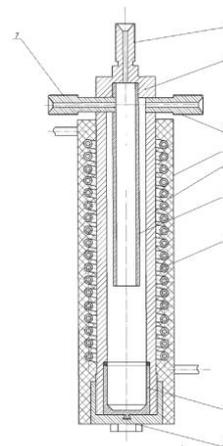


Рисунок 4- Реактор с индукционным нагревом

Определение состава исходного стока и образцов продукта реакции окисления осуществлено хроматографическим методом. ИК-Фурье спектрометр марки Nicolet iS10 был использован для оценки состава продукта реакции окисления олеиновой кислоты пероксидом водорода в условиях сверхкритической воды с определением показателей преломления полученных образцов. Состав неорганических соединений в продукте реакции окисления 5% водного стока проанализирован на масс-спектрометре NexION 300D. Каждая из частей главы сопровождается информацией о калибровке описываемых там экспериментальных установок, их апробации на эталонных веществах с приложением графических зависимостей измеренных значений свойств от параметров состояния и сравнения этих значений со значениями, имеющимися в литературных источниках.

В четвертой главе диссертационной работы приведены результаты исследований по определению теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициент теплопроводности) основных компонентов исследуемого молибденсодержащего водного стока и его самого, а также установлены закономерности изменения теплоемкости и теплопроводности от параметров состояния и концентрации.

Измерения теплоемкости монопропиленгликоля в зависимости от температуры и давления проведены в диапазоне (298,15 – 473,15) К и давлений (0,098 – 147) МПа. Некоторые выбранные экспериментальные результаты для теплоемкости C_p от T образца монопропиленгликоля показаны на рисунке 5, а на рисунке 6 в зависимости C_p от P .

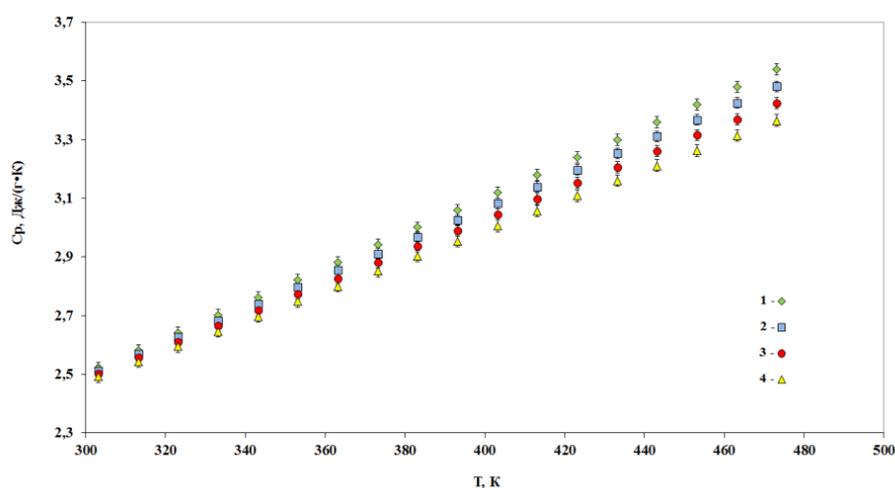


Рисунок 5 - Изобарная теплоемкость монопропиленгликоля как функция температуры при различных давлениях: 1 - 0,098 МПа; 2 - 9,8 МПа; 3 - 19,6 МПа; 4 - 29,4 МПа

Как можно заметить на рисунке 5 полученные изобары теплоемкости имеют незначительную кривизну, но при $P=29,4$ МПа изобара уже близка к линейности. Данные значения подтверждаются ранее озвученном полученным массивом данных. При высоких давлениях (кривая 4, см. рис. 5) сильное сжатие может приводить к структурным изменениям (например, переходу в более плотную фазу), если монопропиленгликоль приближается к сверхкритическому состоянию, C_p может резко возрастать вблизи критической точки. В общем случае для жидкостей C_p обычно уменьшается с ростом давления, так как молекулы теряют часть степеней свободы из-за ограниченного объема. Из рисунка 6 видно, что изотермы изобарной теплоемкости почти линейны ($\partial C_p / \partial P)_T \approx const$, но значение производной ($\partial C_p / \partial P)_T$ с ростом температуры растет. Наибольшие изменения теплоемкости происходят в области низких давлений (0–20 МПа) и низких температур (298–363 К). Давление снижает значения теплоемкости, так как сжимает жидкость и ограничивает подвижность молекул, а температура при этом увеличивает, так как усиливает тепловое движение и требует больше энергии для нагрева. На рисунке 7 показано отклонение (%) экспериментальных значений теплоемкости настоящего исследования диссертационной работы от расчетных и литературных данных. Согласие с наиболее надежными литературными данными находится в пределах (0,94 - 2,98) %.

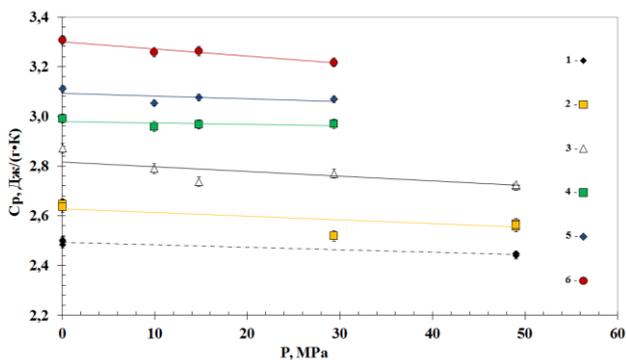


Рисунок 6- Изобарная теплоемкость монопропиленгликоля как функция давления при различных температурах; 1 - 298,15 К; 2 - 323,15 К; 3 - 363,15 К; 4 - 403,15 К; 5 - 423,15 К; 6 - 453,15 К

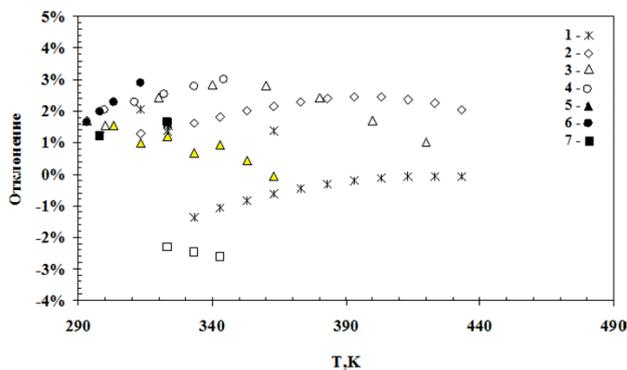


Рисунок 7 - Отклонение экспериментальных данных по теплоемкости при атмосферном давлении: 1 - автор Зарипов; 2 - автор Забранский; 3 - Справочник Варгафтика; 4 - автор Стил; 5 - база данных The Dow Chemical Company; 6 - автор Янг; 7 - автор Земанкова

Расчетные данные завышены в исследованном диапазоне температур и давлений в среднем на 2,28 % (см. рис. 8). А если учесть, что при расчете были использованы опорные значения теплоемкости работ Забранского, то расхождения могут уменьшиться примерно на 1%. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости (C_p) 25%-ного водного раствора монопропиленгликоля, полученные в широком диапазоне температур (до 473,15 К) и повышенных давлений (до 29,4 МПа), представлены графически на рисунке 9. Значения теплоемкости демонстрируют характерный рост с увеличением температуры для всех исследуемых давлений.

Наибольшие значения C_p наблюдаются при минимальном давлении (1,176 МПа), тогда как с ростом давления до 29,4 МПа отмечается систематическое снижение теплоемкости на (0,2 - 0,3) кДж/(кг·К) во всем температурном диапазоне. Особенно выраженное влияние давления на теплоемкость прослеживается в области высоких температур (450 – 500) К, где разница между значениями при 1,176 МПа и 29,4 МПа достигает максимума. Полученные данные свидетельствуют об обратной зависимости между давлением и изобарной теплоемкостью исследуемого раствора в указанных условиях.

Теплоемкость водного раствора монопропиленгликоля при атмосферном давлении в пределах погрешности измерения (± 4 %) согласуется с литературными данными. Отличия от данных, полученных, ранее исследователями Рузиска и Филлипова, связаны в основном с погрешностью их измерений, обусловленной процедурой двойного дифференцирования PVT данных.

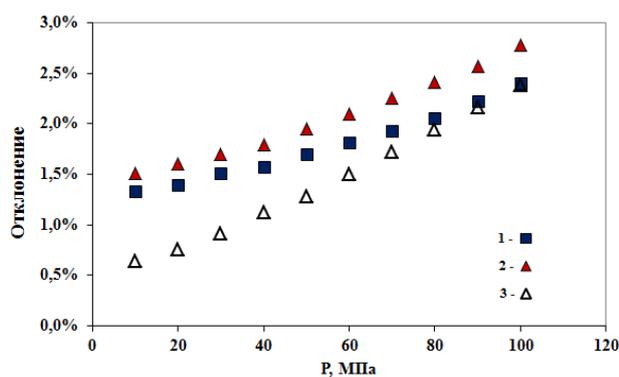


Рисунок 8 - Расхождение между вычисленными значениями теплоемкости монопропиленгликоля и данными, представленными в работе Забранского в зависимости от давления при T: 1 - 298,15 К; 2 - 303,15 К; 3 - 313,15 К

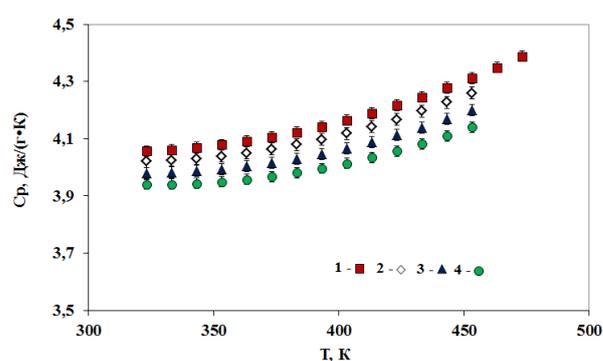


Рисунок 9 - Изобарная теплоемкость 25 % водного раствора монопропиленгликоля как функция температуры при различных давлениях: 1 – 1,176 МПа; 2 – 9,8 МПа; 3 – 19,6 МПа; 4 – 29,4 МПа

В рамках реализации поставленных исследовательских задач проведены измерения изобарной теплоемкости ацетофенона в расширенных термодинамических условиях, охватывающих температурный интервал до 473,15 К и область давлений до 29,4 МПа. На рисунке 10 приведены результаты исследований изобарной теплоёмкости ацетофенона.

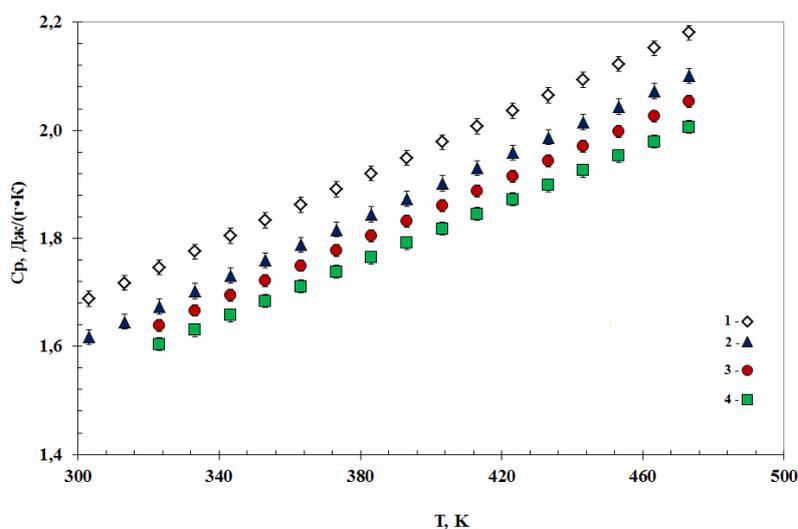


Рисунок 10 - Изобарная теплоемкость ацетофенона как функция температуры при различных давлениях: 1 – 0,098 МПа; 2 – 9,8 МПа; 3 – 19,6 МПа; 4 – 29,4 МПа

Из приведенного рисунка видно, что температурное поведение C_p имеет практически линейную зависимость, в то же время значение производной теплоёмкости от давления с ростом температуры увеличивается. Во всех случаях теплоемкость монотонно возрастает с увеличением температуры, что типично для органических жидкостей, так как при нагревании усиливаются колебательные и вращательные степени свободы молекул и ослабляются межмолекулярные взаимодействия (например, диполь-дипольные силы). Разница между кривыми наиболее заметна при низких температурах $\sim (300 - 350)$ К и сглаживается при приближении к 500 К.

Исследование теплоемкости образцов обсуждаемого водного стока различной концентрации и изучение влияния эмульгирования на их теплоемкость проведены в интервале температур (323 – 473) К при атмосферном давлении (см. рис. 11). Образцы 20 % и 5 % концентрации водного стока исследованы как без, так и с предварительным эмульгированием с использованием ультразвукового воздействия. Величина изобарной теплоемкости стока при атмосферном давлении в результате проведения его ультразвуковой обработки возрастает и стремится к значениям, характерным для дистиллированной воды. При этом влияние эмульгирования на теплоемкость исследуемой системы тем значимее, чем ниже концентрация исследуемого стока. Применение ультразвуковой активации реакционных смесей представляет собой эффективный подход к интенсификации химических процессов в сверхкритических флюидных средах, особенно для систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Это было обусловлено в целях проверки влияния предварительного эмульгирования стока на эффективность утилизации конкретного процесса. В этом же диапазоне температур проведено исследование изобарной теплоемкости промышленного водного стока, осуществленное в диапазоне давлений (0,098 - 24,5) МПа (см. рис. 12).

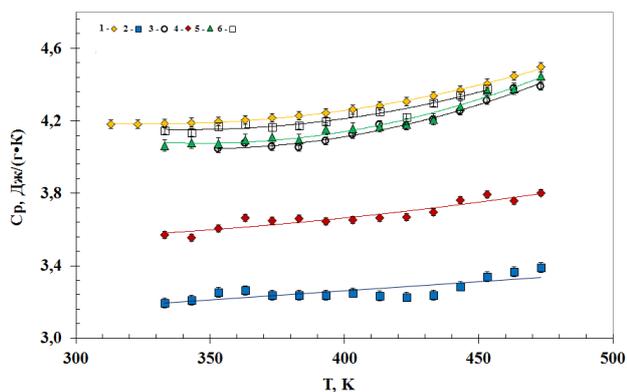


Рисунок 11 - Изобарная теплоемкость дистиллированной воды и промышленного водного стока ПАО «НКНХ» разной концентрации и влияния эмульгирования в зависимости от температуры: 1 – дистиллированная вода; 2 – исходный сток; 3 – 20% сток; 4 – 20 % сток с УЗ обработкой 60 с; 5 – 5 % сток; 6 – 5 % сток с УЗ обработкой, равной 60 секунд

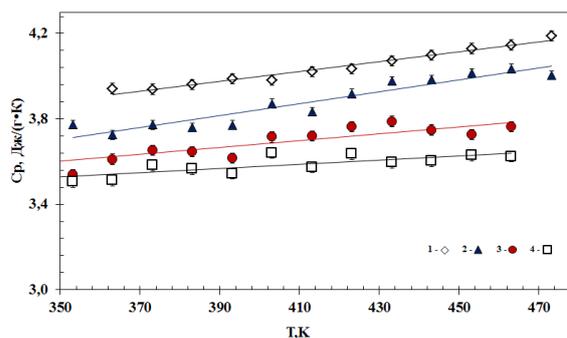


Рисунок 12 - Изобарная теплоемкость промышленного водного стока как функция температуры при различных давлениях: 1 – P=0,098 МПа; 2 – P=9,8 МПа; 3 – P=19,6 МПа; 4 – P=24,5 МПа

Величина изобарной теплоемкости стока при атмосферном давлении в результате проведения его ультразвуковой обработки возрастает и стремится к значениям, характерным для дистиллированной воды. При этом влияние эмульгирования на теплоемкость исследуемой системы тем значимее, чем ниже концентрация исследуемого стока. Изобары C_p (см. рис. 12) промышленного водного стока имеют двухпроцентный коридор ошибок. Изобарная теплоемкость стока как функция температуры с ростом давления уменьшается. В целом, характер изменения изобарной теплоёмкости исследованных веществ соответствует характеру изменения C_p углеводородов. Результаты исследования коэффициента теплопроводности λ монопропиленгликоля (см. рис. 13) согласуются с литературными данными в пределах неопределенности

результатов измерений. Литературные данные теплопроводности монопропиленгликоля ограничены атмосферным давлением. Полученные при температурах до 453,15 К и атмосферном давлении в пределах неопределенности измерений согласуются с литературными данными. Наблюдается монотонное уменьшение коэффициента теплопроводности с ростом температуры для обоих наборов данных. Результаты настоящей диссертационной работы демонстрируют хорошее согласование с литературными данными во всем исследуемом температурном диапазоне, с максимальным отклонением не превышающим 2%. Особенно близкие значения наблюдаются в области (320 - 420) К, где расхождения между экспериментальными и справочными данными минимальны. Полученные результаты подтверждают достоверность применяемой методики измерений и надежность справочных данных по теплопроводности монопропиленгликоля.

В ходе выполнения исследовательских задач были осуществлены измерения коэффициента теплопроводности ацетофенона (см. рис. 14). Полученные экспериментальные данные в температурном диапазоне до 437,15 К демонстрируют систематическое отклонение в сторону занижения значений на (5 – 6) % по сравнению с литературными источниками. Наблюдается монотонное уменьшение коэффициента теплопроводности λ с ростом температуры, что согласуется с типичным поведением органических жидкостей. Расхождение между экспериментальными и справочными данными может быть связано с различиями в методиках измерений или чистотой образца.

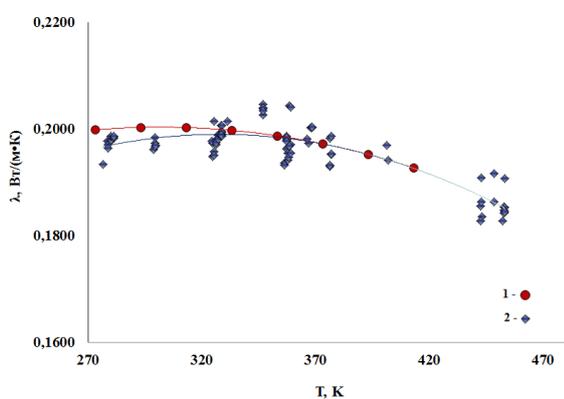


Рисунок 13 - Зависимость коэффициента теплопроводности λ монопропиленгликоля при атмосферном давлении от температуры, К: 1 – справочник по теплопроводности жидкостей и газов (Варгафтик и др.); 2 – настоящая диссертационная работа

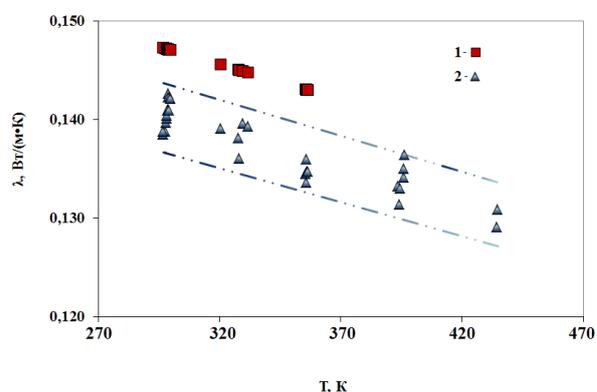


Рисунок 14 – Зависимость коэффициента теплопроводности λ ацетофенона при атмосферном давлении: 1 – справочник по теплопроводности жидкостей и газов (Варгафтик и др.) [20]; 2 – настоящая диссертационная работа

Теплопроводность ацетофенона измерена до 437,15 К. Полученные данные занижены относительно справочных литературных данных на (5 – 6) %. График демонстрирует хорошую воспроизводимость экспериментальных данных и подтверждает необходимость уточнения справочных значений теплопроводности ацетофенона. Значения теплопроводности молибденсодержащего водного стока приведены на рисунке 15 и ниже данных чистой воды в среднем на 13 %. Кривая 1 (см. рис. 15) демонстрирует характерное для воды монотонное снижение λ с ростом температуры, тогда как

кривая 2 (см. рис. 15) показывает систематически более низкие значения теплопроводности на (15 – 25) %. Наблюдаемое снижение λ в молибденосодержащем стоке согласуется с влиянием растворенных частиц на теплоперенос, при этом обе кривые сохраняют сходный тренд уменьшения λ при нагревании. Полученные результаты указывают на существенное влияние молибдена на теплопроводность водной системы, что необходимо учитывать при проектировании теплообменных процессов с подобными растворами. Для результатов λ молибденосодержащего водного стока оценена статистическая значимость группы экспериментов с катализаторами. С помощью t-теста вычислено Р-значение и определена значимость для наборов данных результатов (0,95 level of confidence). Для результатов р-значение во всех случаях $< 0,05$, следовательно, различия определены, как статистически значимы.

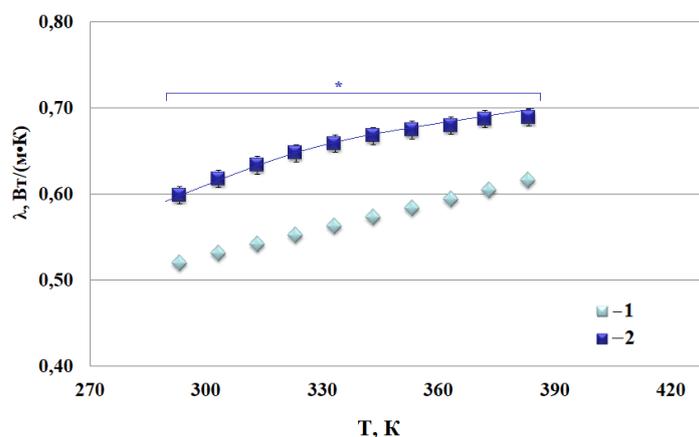


Рисунок 15 - Зависимость коэффициента теплопроводности λ молибденосодержащего водного стока при атмосферном давлении: 1 – вода (справочник по теплопроводности жидкостей и газов, Варгафтик и др.) [20]; 2 – настоящая работа (молибденосодержащий водный сток). Статистическая значимость λ молибденосодержащего водного стока с учетом одностороннего t-теста со значением $p < 0.04$ обозначена одной звездочкой (*); error bars, mean \pm SEM

В пятой главе приведены результаты исследований по реализации процесса утилизации молибденосодержащего водного стока в зависимости от параметров процесса, даны рекомендации по выбору оптимальных параметров, а также выполненное моделирование предлагаемой технологии и пилотной установки в современных программных продуктах. В ходе апробации оригинальной экспериментальной установки, предназначенной для изучения процессов переработки промышленных сточных вод в СКФ условиях, был выполнен комплекс исследований с применением проточного реактора с индукционным нагревом, при этом в качестве модельных соединений для изучения механизмов деструкции органических отходов были выбраны олеиновая и уксусная кислоты. Исходя из полученных результатов по модельным жидкостям, были проведены исследования по окислению молибденосодержащего стока в интервале температур $T = (673,15 - 873,15)$ К и давлении $P = 25$ МПа с коэффициентом избытка кислорода $O_2 = (2,5 - 4)$ (см. рис. 16 – 23). Результаты проведенных исследований свидетельствуют о выраженной зависимости эффективности процесса от двух ключевых параметров: степени избытка окислителя и времени контакта реакционной смеси в зоне обработки. Количественная оценка степени деструкции органических

компонентов проводилась на основании расчета показателя эффективности по уравнению (3), где ХПКи и ХПКк - значения химического потребления кислорода до и после обработки соответственно.

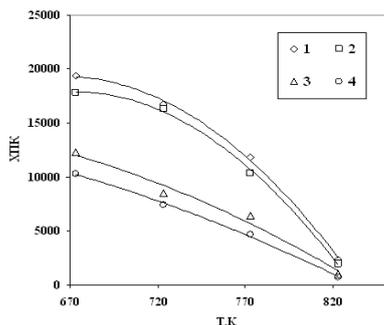


Рисунок 16 - Зависимость ХПК (мгО₂/л) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 2,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

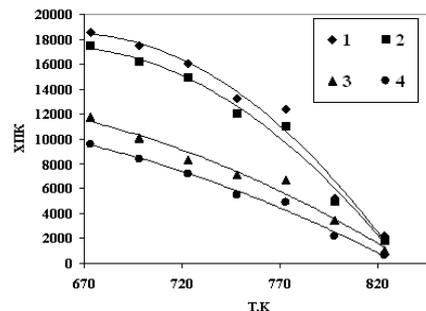


Рисунок 17 - Зависимость ХПК (мгО₂/л) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 2,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

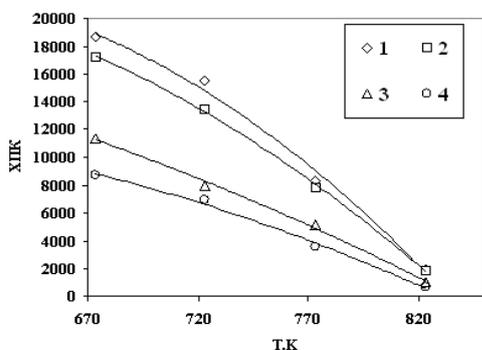


Рисунок 18 - Зависимость ХПК (мгО₂/л) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

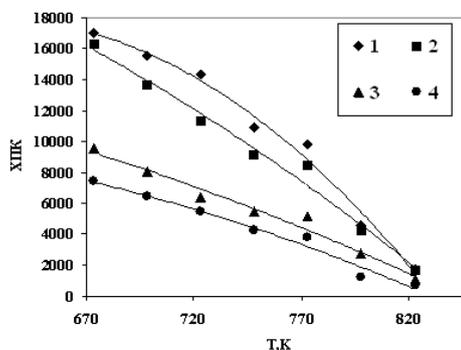


Рисунок 19 - Зависимость ХПК (мгО₂/л) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

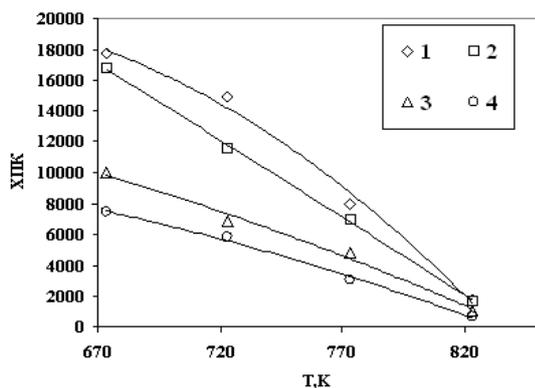


Рисунок 20 - Зависимость ХПК (мгО₂/л) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

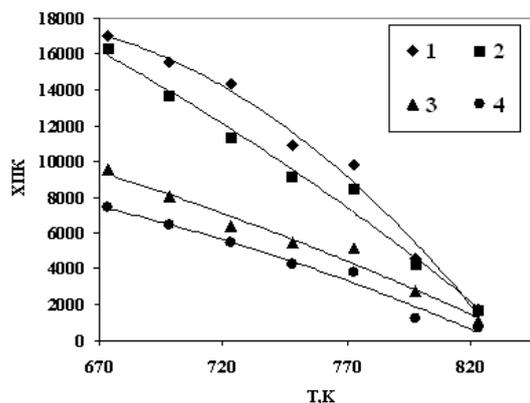


Рисунок 21 - Зависимость ХПК (мгО₂/л) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

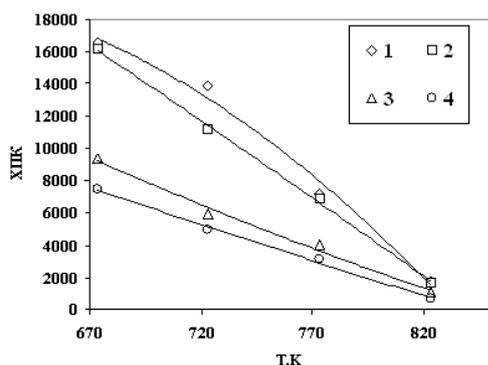


Рисунок 22 - Зависимость ХПК ($\text{mgO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 4: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

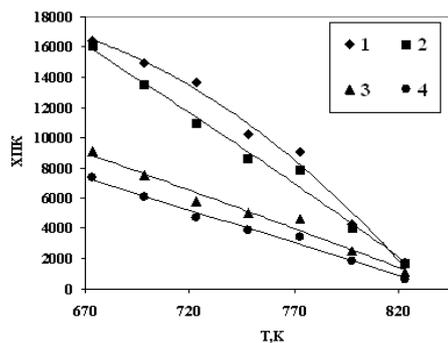


Рисунок 23 - Зависимость ХПК ($\text{mgO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 4: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

Данные исследования важны в рамках дальнейшего проведения для оценки влияния коэффициента избытка кислорода при выборе оптимальных параметров процесса при формировании технико-технологического предложения для ПАО «Нижнекамскнефтехим» по инновационной СКФ технологии утилизации молибденсодержащего водного стока процесса эпоксидирования пропилена. В ходе диссертационного исследования был проведен кинетический анализ процесса сверхкритического водного окисления для молибденсодержащих водных стоков - как предварительно эмульгированных, так и неэмульгированных. Для количественного описания кинетики процесса использовалось уравнение псевдопервого порядка, что обусловлено значительным избытком окислителя в реакционной системе, позволяющим аппроксимировать сложную кинетику более простой моделью. На рисунке 24 представлен сравнительный анализ эффективной константы скорости реакции СКВО 5 % неэмульгированного и эмульгированного стоков от температуры реакции при избытке кислорода 2,5.

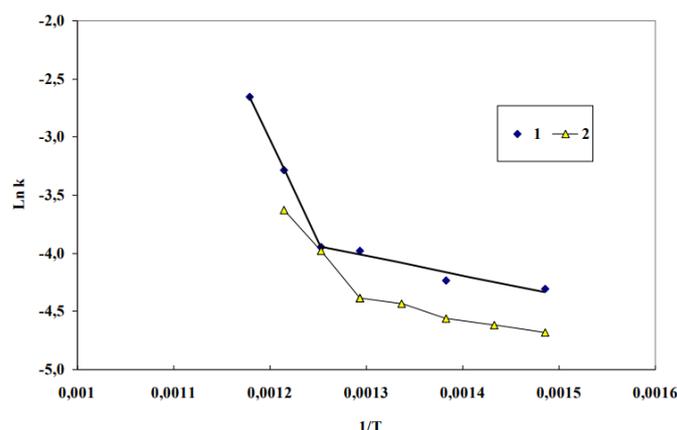


Рисунок 24 - Сравнение эффективной константы скорости реакции СКВО 5% неэмульгированного (1) и эмульгированного (2) стоков от температуры реакции при избытке кислорода 2,5

В рамках настоящей диссертационной работы, по полученным данным процесса утилизации молибденсодержащего водного стока методом СКВО, автором было получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Запа-

тентованная программа представляет собой комплексный анализ кинетики процесса СКВО с использованием математического пакета. В настоящем исследовании исходя из полученных результатов экспериментов по определению теплофизических свойств и реакции окисления методом была разработана технология и пилотная установка уровня УГТ-5 для утилизации стока процесса эпоксицирования пропилена предприятия ПАО «Нижекамскнефтехим». С помощью лицензированного (v.12-ENG, идентификационный № соглашения: 116976, идентификационный № возможности: OPP-175633) программного обеспечения Aspen Hysys (продукт компании Aspen Technologies Inc) смоделирован технологический процесс, объем утилизации исследуемого стока в котором составляет 2923 кг/ч, схема которого приложена на рисунке 25.

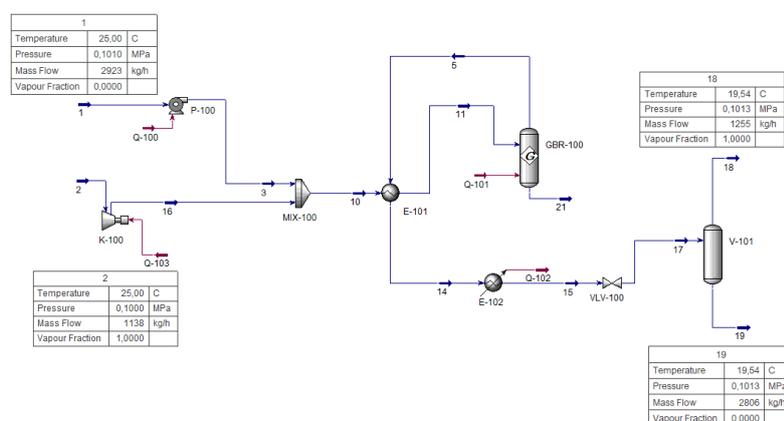


Рисунок 25 - Схема технологии утилизации промышленных водных отходов в программном продукте Aspen Hysys (симулятор химических процессов)

Дополнительно с использованием продукта Ansys Fluent (v. 2020 R1, дата вступления в силу формы лицензии с ФГБОУ ВО «КНИТУ»: 23.12.2014 (бессрочная с обновлением); ANSYS Customer Number: № 657938) исходя из полученного массива данных значений теплоемкости и коэффициента теплопроводности молибденосодержащего водного стока было проведено моделирование в спроектированном и запатентованном автором диссертации реакторе СКВО для оценки масштабирования и распределения полей ключевых параметров (Т и Р). На рисунке 26 приведено сравнение эффективности утилизации водного стока лабораторного исследования и применяемых методов моделирования на основе основных оценочных компонентов водного стока, включая тех, теплофизические свойства которых были исследованы. Гистограммы демонстрируют, как изменяется эффективность утилизации в зависимости от метода исследования, и позволяют визуальнo оценить точность применяемых моделей (Aspen HYSYS – см. рис. 29 и Ansys Fluent) относительно практических измерений. Анализ показывает, что Ansys Fluent в отношении утилизации общего количества органических компонентов демонстрирует наибольшее соответствие экспериментальным данным благодаря точному учету турбулентности, детальному моделированию тепло-массообмена и сложным физико-химическим моделям, тогда как Aspen

Hysys, использующий равновесные модели и упрощенный подход к кинетике процессов, показывает несколько меньшую точность.

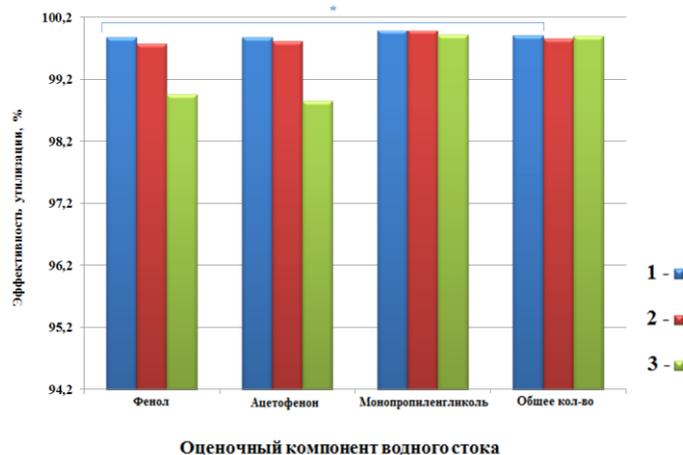


Рисунок 26 – Сравнение эффективности утилизации водного стока (основных компонентов) лабораторного исследования и применяемых методов моделирования: 1 – эксперимент (при $T = 773,15$ К; $P = 22,5$ МПа, $\tau = 4,83$ мин, $KIK=3,5$); 2 - Aspen Hysys (при $T = 773,15$ К; $P = 22,5$ МПа, $KIK=3,5$); 3 - Ansys Fluent (при $T = 773,15$ К; $P = 22,5$ МПа, $KIK=3,5$)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках реализации поставленных в диссертации целей и задач было выполнено комплексное экспериментальное изучение теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициенты теплопроводности) исходного молибденсодержащего водного стока и его компонентов, а также изучены технологические закономерности процесса окисления органических компонентов отхода, осуществляемого в водной среде в сверхкритических флюидных условиях. Создана оригинальная экспериментальная установка с проточным реактором и индукционным нагревом для осуществления процесса окисления промышленного водного стока в сверхкритических флюидных условиях.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В итоге проведённых работ получены следующие основные результаты:

1) Проведена модернизация экспериментальных установок, предназначенных для исследования изобарной теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности λ жидкофазных сред.

2) Получены новые данные по изобарной теплоёмкости монопропиленгликоля чистого и его водного раствора до 25 % в диапазоне температур (303,15 – 473,15) К и интервале давлений (0,098–29,4) МПа.

3) Получены новые экспериментальные данные по изобарной теплоемкости молибденсодержащего промышленного (5 – 20) % водного стока в диапазоне температур (303,15 – 473,15) К и интервале давлений (0,098 – 24,5) МПа.

4) Получены новые экспериментальные данные по изобарной теплоемкости молибденсодержащего промышленного водного стока различной концентрации (5 – 20) %, неэмульгированного и предварительно подвергнутого ультразвуковому эмульгированию, в диапазоне температур (333,15 – 473,15) К и атмосферном давлении.

5) Получены новые экспериментальные данные по коэффициенту теплопроводности промышленного водного стока в диапазоне температур (293,15 – 473,15) К и атмосферном давлении.

6) Разработан метод утилизации молибденсодержащего водного стока с использованием сверхкритических флюидных сред и сконструирована установка для его реализации уровня TRL-5.

7) Впервые реализован проточный режим СКВО процесса с индукционным нагревом реактора применительно к задаче утилизации молибденсодержащего водного стока.

8) Получены технологические закономерности окисления олеиновой и уксусной кислот в СКФ условиях, выступающих в качестве модельных жидкостей при исследовании процесса утилизации органических отходов.

9) Впервые получены экспериментальные данные по кинетике окисления органических компонентов молибденсодержащего промышленного водного стока кислородом воздуха в рамках СКВО процесса в широком диапазоне технологических параметров ($T = (673,15 - 873,15) \text{ К}$, $P = 25 \text{ МПа}$, $\text{КИК} = (2,5 - 4)$).

10) Согласно полученным данным спрогнозированы данные по эффективности утилизации молибдесодержащего водного стока в зависимости от температуры и избытка кислорода воздуха, а также смоделирован процесс исследуемой технологии с использованием современных программных продуктов на основе полученных результатов в области исследования теплофизических свойств и реакции СКВО.

Перспективы дальнейшего развития данного исследования заключаются в практической реализации и промышленном внедрении полученных научных разработок, направленных на создание новых технологических процессов и специализированного оборудования, включая формирование технико-технологического предложения для ПАО «Нижнекамскнефтехим» (ПАО «СИБУР Холдинг») по инновационной СКФ технологии переработки промышленных водных стоков.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1) Zaripov Z.I., Aetov A.U., Nakipov R.R., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Abdulagatov I.M. Isobaric heat capacity of the binary liquid (water + 1,2-propanediol) mixtures at high-temperatures and high-pressures // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2021. – Vol. 152. – P. 1–15. – DOI: 10.1016/j.jct.2020.106270.

2) Zaripov Z.I., Aetov A.U., Nakipov R.R., Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Abdulagatov I.M. Isobaric heat capacity of 1,2-propanediol at high temperatures and high pressures // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 307. – P. 1–9. – DOI: 10.1016/j.molliq.2020.112935.

3) Mazanov S.V., Phan Q.M., Aetov A.U., Zaripov Z.I., Starshinova V.L., Karalin E.A., Usmanov R.A., Gumerov F.M., Abdulagatov I.M. Heterogeneous Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Water Oxidation of Organic Pollutants in Industrial Wastewaters Effect of Operational Parameters // Journal Symmetry. – 2023. – Vol. 15, Issue 2. – P. 1–23. – DOI: 10.3390/sym15020340.

- 4) Khairutdinov V.F., Khabriev I.Sh., Akhmetzyanov T.R., **Aetov A.U.**, Polishuk I., Abdulagatov I.M. Experimental Study and Modeling of the Isothermal VLE Properties of the Supercritical C₃H₈ + Aniline Mixture at High Temperatures and High Pressures // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2023. – Vol. 62, Issue 51. – P. 2103–22114. – DOI: 10.1021/acs.iecr.3c03685.
- 5) **Aetov A.U.**, Mazanov S.V., Usmanov R.A., Gabitova A.R., Gumerov F.M., Shapovalov Yu.A., Zaripov Z.I., Musin R.Z. Oxidation of Phenol and Acetone in a Model Water Flow in Continuous Mode at High Pressure // *The Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2024. – Vol. 26, No. 1. – P. 21–27. – DOI: 10.18321/ectj1562.
- 6) Zaripov Z.I., Nakipov R.R., Mazanov S.V., Sadykov A.Kh., Gabitova A.R., **Aetov A.U.**, Gumerov F.M. Heat Capacity of Fish Oil at High Temperatures and Pressures // *The Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2024. – Vol. 26, No. 3. – P. 185–192. – DOI: 10.18321/ectj1642.
- 7) **Aetov A.U.**, Usmanov R.A., Gabitov R.R., Mazanov S.V., Vol'eva V.B., Ryzhakova A.V., Musin R.Z., Gumerov F.M., Varfolomeev S.D. Chemical Transformations of Fatty Acids in the Hydrolysis of Triglycerides. Selective Isolation of Oleic Acid from Rapeseed Oil under Sub- and Supercritical Water Conditions // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2024. – Vol. 60, No. 4. – P. 625–631. – DOI: 10.1134/S1070428024040092.
- 8) **Aetov A.U.**, Usmanov R.A., Mazanov S.V., Gumerov F.M. Treatment of molybdenum-containing wastewater in supercritical environment // *Tsvetnye Metally*. – 2020. – No. 7. – P. 68–73. – DOI: <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.07.09>.
- 9) Zaripov Z.I., **Aetov A.U.**, Gumerov F.M., Nikitin V.G., Mazanov S.V., Gabitova A.R., Kurdyukov A.I. The Regularities of Change of Organic Compounds Oxidation Activation Energy in Aqueous Medium Under Supercritical Fluid Condition // *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*. – 2020. – Vol. 8, No. 1. – P. 182–194. – DOI: 10.30534/ijeter/2020/25812020.
- 10) **Aetov A.U.**, Mazanov S.V., Gabitova A.R., Zaripov Z.I., Usmanov R.A., Kayumov R.A., Gumerov F.M. Concentration of Molybdenum Oxides and Salts in a Supercritical Water Medium // *Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 14, Issue 1. – P. 265–269. – DOI: 10.3923/jeasci.2019.265.269.
- 11) **Aetov A.**, Mazanov S., Zaripov Z., Gumerov F. Experimental study of the supercritical water oxidation process within the framework of solving the task of chemical production industrial water runoff treatment // *Matec Web of Conferences*. – 2018. – Vol. 245. – P. 1–4. – DOI: 10.1051/mateconf/201824512008.
- 12) Мазанов С.В., Фан К.М., **Аетов А.У.**, Усманов Р.А., Зарипов З.И., Шинкарев А.А., Каралин Э.А., Гумеров Ф.М. Окисление органических соединений в сверхкритических флюидных условиях в рамках задачи утилизации промышленных водных стоков ПАО «Нижекамскнефтехим» и ПАО «Казаньоргсинтез» // *Экология и промышленность России*. – 2023. – Т. 27, № 4. – С. 10–16. – DOI: 10.18412/1816-0395-2023-4-10-16.
- 13) Габитова А.Р., **Аетов А.У.**, Зарипов З.И., Гумеров Ф.М., Усманов Р.А., Мазанов С.В. Моделирование и технико-экономический анализ сверхкритических флюидных

методов переработки промышленного водного отхода ПАО "Казаньоргсинтез" применительно к модельному стоку // Экология и промышленность России. – 2025. – Т. 29, № 2. – С. 42–48. – DOI: 10.18412/1816-0395-2025-2-42-48.

14) Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Мазанов С.В., **Аетов А.У.**, Накипов Р.Р., Хабриев И.Ш., Ахметзянов Т.Р., Хайрутдинов В.Ф., Усманов Р.А. Некоторые характеристики термодинамических систем и их влияние на эффективность извлечения ценных компонентов промышленного водного стока ПАО «Казаньоргсинтез» методом сверхкритической флюидной экстракции // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика (СКФ-ТП). – 2022. – Т. 17, № 4. – С. 3–11. – DOI: 10.34984/SCFTP.2022.17.4.001.

15) Мазанов С.В., **Аетов А.У.**, Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Зарипов З.И., Гумеров Ф.М. Окисление уксусной кислоты пероксидом водорода в водной среде в сверхкритических флюидных условиях // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика (СКФ-ТП). – 2018. – Т. 13, № 3. – С. 103–108.

16) Пат. 171030 Российская Федерация, МПК В01J 19/08. Реактор с индукционным нагревом для осуществления химических реакций в сверхкритических условиях / **Аетов А.У.**, Усманов Р.А., Габитов И.Р., Мазанов С.В., Гумеров Ф.М.; патентообладатель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – № 2017104904/05; заявл. 13.02.2017; опубл. 09.05.2017, Бюл. № 13.

17) Пат. 185703 Российская Федерация, МПК С02F 1/72. Реактор проточного типа для осуществления реакции сверхкритического водного окисления / Габитов Р.Р., Мазанов С.В., **Аетов А.У.**, Усманов Р.А., Гумеров Ф.М.; патентообладатель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – № 2018140910/05; заявл. 20.11.2018; опубл. 11.07.2018, Бюл. № 19.

18) Пат. 2782099 Российская Федерация, МПК С02F 1/72. Способ обезвреживания водных отходов, содержащих углеводороды / **Аетов А.У.**, Габитов Р.Р., Гумеров Ф.М., Мазанов С.В., Усманов Р.А.; патентообладатель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – № 2021132363/05; заявл. 03.11.2021; опубл. 27.10.2022, Бюл. № 30.

19) Пат. 2809858 Российская Федерация, МПК Е21В 43/16. Способ вытеснения третичной нефти / Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Хайрутдинов В.Ф., **Аетов А.У.**; патентообладатель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – № 2023100913/03; заявл. 13.01.2023; опубл. 08.02.2024, Бюл. № 4.

20) Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023662299 Российская Федерация. Расчет эффективности процесса окисления промышленного водного стока / **Аетов А.У.**, Гумеров Ф.М., Бронская В.В., Игнашина Т.В.; правообладатель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». – № 2023662299; заявл. 25.08.2023; зарег. 25.08.2023.

- 21) **Аетов А.У.**, Зарипов З.И., Мазанов С.В., Гумеров Ф.М. Изобарная теплоемкость молибденсодержащих водных стоков // Вестник Казанского Государственного Технического Университета им. А.Н. Туполева - КАИ. – 2020. – Т. 76, № 1. – С. 5–9.
- 22) **Аетов А.У.**, Мазанов С.В., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Курбангалеев М.С. Экспериментальная установка для исследования сверхкритического водного окисления в непрерывном режиме и принципы её работы // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 20. – С. 34–37.
- 23) **Аетов А.У.** Окисление молибденсодержащего водного стока ПАО «Нижекамскнефтехим» в сверхкритических флюидных условиях реакционной смеси // Вестник технологического университета. – 2025. – Т. 28, № 1. – С. 107–112.
- 24) Зарипов З.И., Мазанов С.В., **Аетов А.У.**, Шаповалов Ю.А. Изобарная теплоемкость рыбьего жира при температурах до 473,15 К и давлений до 39,2 МПа // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, № 11. – С. 170–175.
- 25) **Аетов А.У.**, Мельник Ю.Д., Гаврилов Н.С. Исследование процесса утилизации сточных вод участка нейтрализации, пылеулавливания и газоочистки аффинажного производства ОАО «Красцветмет» с использованием сверхкритических флюидных сред // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 4. – С. 24–28.
- 26) **Аетов А.У.**, Мельник Ю.Д., Гаврилов Н.С. Сверхкритическое водное окисление сточных вод процесса рекультивации земельного участка со свалкой отходов // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 4. – С. 33–37.
- 27) Соловьева А.О., Усманов Р.А., Мусин Р.З., Саяхов Р.И., Кривошеев Е.А., **Аетов А.У.** Сверхкритическое водное окисление промышленных стоков с использованием Fe-содержащих катализаторов // Вестник технологического университета. – 2021. – Т. 24, № 3. – С. 60–63.
- 28) Корочкина О.А., Зиннатуллин А.И., Хафизов М.И., **Аетов А.У.**, Усманов Р.А. Исследование процесса сверхкритического водного окисления на установке проточного типа с индукционным нагревом // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 3. – С. 59–63.
- 29) Тарасова А.В., Соловьёва А.О., Хафизов М.И., Лонцаков О.А., **Аетов А.У.** Исследование процесса «сверхкритического водного окисления» с использованием гетерогенных катализаторов в рамках решения проблемы утилизации промышленных стоков // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22, № 9. – С. 37–40.