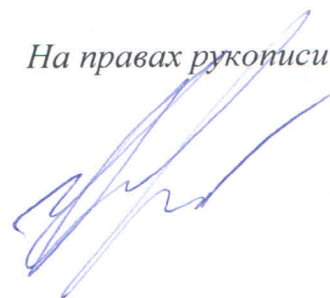


На правах рукописи



АЕТОВ АЛМАЗ УРАЛОВИЧ

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

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2023

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на кафедре «Теоретические основы теплотехники»
Научный руководитель:

Гумеров Фарид Мухамедович

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Теоретические основы теплотехники» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань.

Официальные оппоненты:

Садыков Айдар Вагизович, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Высшая математика» ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», г. Казань.

Лебедев Артем Евгеньевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник химического и фармацевтического инжиниринга ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики - филиал объединенного Института высоких температур РАН», г. Махачкала.

Защита состоится «27» сентября 2023 г. в 10 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.311.01 при ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ» по адресу: 420111, Казань, ул. К. Маркса, д. 10, зал заседаний ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ» и на сайте <https://kai.ru/dissertations>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 420111, Казань, ул. К. Маркса, д. 10, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.311.01.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.311.01,
доктор технических наук

Футин В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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 «Нижекамскнефтехим» в рамках несовершенных методов утилизации или вовсе при их отсутствии ежегодно теряет сырьё на 2,3 млрд рублей. И, в том числе, речь идет о дорогостоящем молибденовом комплексе, участвующем в реакции эпоксидирования 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. Предпринятые в диссертационной работе исследования СКВО процесса применительно к задаче утилизации молибденсодержащего водного стока ПАО «Нижекамскнефтехим», а также теплофизических свойств термодинамических систем, участвующих в нем, являются бесспорно актуальными.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «КНИТУ» при финансовой поддержке 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)).

Цель и задачи исследований.

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

Задачи, решаемые для достижения поставленной цели:

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

2) Экспериментально исследовать изобарные теплоемкости C_p и коэффициенты теплопроводности λ промышленного водного стока и некоторых его компонентов (ацетофенон, монопропиленгликоль) в широком диапазоне изменения параметров состояния.

3) Создать оригинальную экспериментальную установку с проточным реактором и индукционным нагревом для осуществления процесса окисления промышленного водного стока в сверхкритических флюидных условиях.

4) Экспериментально исследовать технологические закономерности процесса утилизации молибденсодержащего водного стока, осуществляемого в СБКФ и СКФ условиях.

5) Изучить влияние разнообразных параметров процесса (температура, избыток кислорода и концентрация водного стока) и установить кинетические закономерности изучаемой реакции окисления.

6) Провести моделирование и технико-экономическое обоснование предлагаемой технологии и пилотной установки с использованием современных программных продуктов.

Объект и предмет исследования. Объект исследования – экспериментальная установка СКВО проточного типа. Предмет исследования – процессы окисления.

Научная новизна.

Научная новизна.

1) Создана оригинальная экспериментальная установка для исследования процесса утилизации промышленных водных стоков в СКФ условиях, с использованием проточного реактора и индукционным его нагревом, обладающая патентной новизной (RU 171030, RU 185703, RU 2782099).

2) Получены новые экспериментальные данные по изобарной теплоемкости монопропиленгликоля и его водного раствора, а также ацетофенона 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 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) %, 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) Получены технологические закономерности окисления олеиновой и уксусной кислот в СКФ условиях, выступающих в качестве модельных жидкостей при исследовании процесса утилизации органических отходов.

7) Разработан и впервые реализован проточный режим СКВО процесса с индукционным нагревом реактора применительно к задаче утилизации отработанного щелочного молибденсодержащего отхода.

8) Экспериментальные данные по кинетике окисления органических компонентов молибденсодержащего промышленного водного стока кислородом воздуха в рамках СКВО процесса, реализованного в проточном режиме и с индукционным нагревом реактора в диапазоне температур (673,15 – 873,15) К и давлении 25 МПа с коэффициентом избытка кислорода (2,50 – 3,5), получены впервые.

9) Разработана и запатентована (№ 2023662299) программа для ЭВМ, предназначенная для расчета эффективности процесса окисления промышленного молибденсодержащего водного стока.

10) Проведено моделирование и технико-экономическое обоснование предлагаемой технологии и пилотной установки утилизации промышленного молибденсодержащего водного стока в программах Aspen Hysys и Aspen Process Economic Analyzer.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в существенном пополнении базы данных по теплофизическим свойствам термодинамических систем, 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.

Личный вклад автора состоит в модернизации существующих, а также разработке и создании оригинальных экспериментальных установок, а также в непосредственном проведении экспериментальных исследований и анализе полученных результатов, включая проведение обобщения, прогнозирования, моделирования и технико-экономического обоснования предлагаемой технологии и пилотной установки с использованием современных программных продуктов.

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

Положения, выносимые на защиту:

1) Результаты экспериментального исследования изобарной теплоемкости молибденсодержащего водного стока и его компонентов.

2) Результаты экспериментального исследования коэффициента теплопроводности молибденсодержащего водного стока и его компонентов.

3) Результаты экспериментального исследования технологических закономерностей процесса окисления олеиновой и уксусной кислот (модельные системы) с участием пероксида водорода в качестве окислителя.

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

5) Результаты экспериментального исследования кинетики реакции окисления (СКВО) молибденсодержащего водного стока с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя.

6) Анализ, обобщение, прогнозирование, моделирование результатов экспериментальных данных и исследуемого процесса.

Достоверность и обоснованность результатов работы подтверждается использованием общепринятых методов исследования равновесных и перенос-

ных 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.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на: IX Всероссийской школе-конференции молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» в рамках II-го Международного биотехнологического симпозиума «Bio-Asia – 2018»; XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15); Международной научно-практической конференции «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана), III Международной научной конференции «Наука будущего»; X Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»; XI Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем»; 7-ой Российской научно-технической студенческой конференции «Интенсификация тепло-массообменных процессов в химической технологии»; Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» ПИРХТ (г. Воронеж, 2022); Молодежного научного конгресса Организации исламского сотрудничества.

Соответствие паспорту специальности.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.3.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» в части пунктов - 1. «Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния»; 3. «Исследование термодинамических процессов и циклов применительно к установкам производства и преобразования энергии».

Публикации.

По результатам исследований опубликовано 33 работы (7 научных статей в журналах перечня ВАК Минобрнауки России, 9 зарубежных публикаций, 3 публикации в рецензируемом журнале ВАК по специальности, 3 патента, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ и 20 тезисов докладов на конференциях, в том числе 9 публикаций в журналах, входящих в список Scopus).

Структура и объем диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации изложен на

184 страницах. Содержит 63 рисунков и 33 таблицу. Список использованных источников включает 147 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, охарактеризована научная новизна и практическая значимость.

В первой главе описаны основные проблемы и методы утилизации промышленных водных стоков с использованием сверхкритических флюидных технологий. 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. Проведен анализ эксплуатационных затрат процессов утилизации промышленных водных стоков методом СКВО. Сформулированы методы

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 существенным образом изменяются. В частности, вода, полярная в жидком состоянии, в сверхкритическом флюидном состоянии становится практически неполярной и способной растворять многие неполярные химические соединения. При этом, неограниченная смешиваемость сверхкритической воды с газообразными окислителями (кислород, воздух и другие) в сочетании с вышеотмеченным формирует благоприятные условия для эффективного окисления органических соединений, а также рассмотрен сам промышленный молибденсодержащий водный сток и процесс эпоксидирования олефинов гидропероксидами.

Третья глава диссертации посвящена методам и описанию экспериментальных установок и их модернизации, используемых в настоящей диссертационной работе. 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 термопар для исследуемого и эталонного

образцов, соответственно, (сек); τ_0 - время запаздывания измерительных термодатчиков пустой ячейки, (сек).

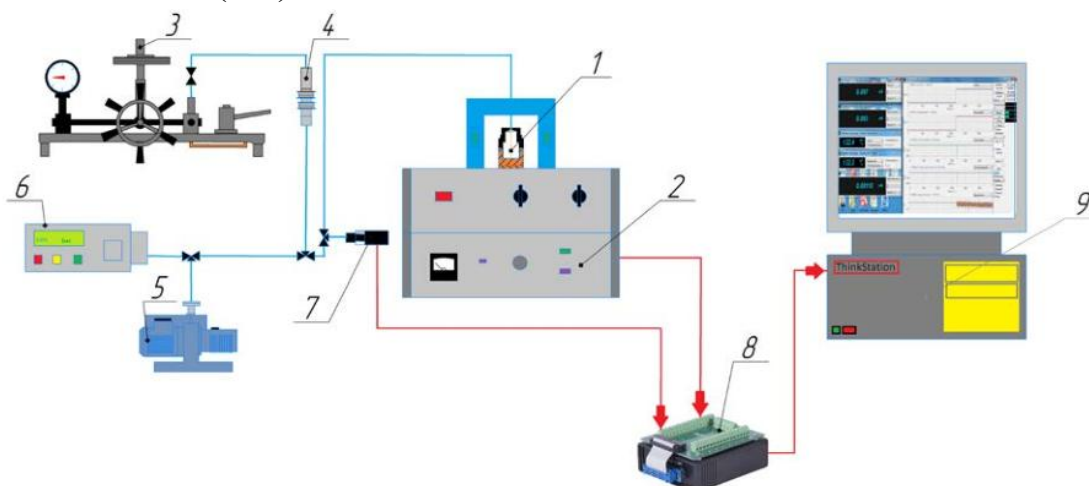


Рисунок 1 – Модернизированная экспериментальная установка по измерению изобарной теплоёмкости: 1 – ячейка; 2 – комплекс ИТ-с-400 измерительный; 3 – манометр грузопоршневой; 4 – узел разделительный сильфонный; 5 – насос вакуумный; 6 – насос жидкостной; 7 – датчик давления тензометрический; 8 – АЦП (аналогово-цифровой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

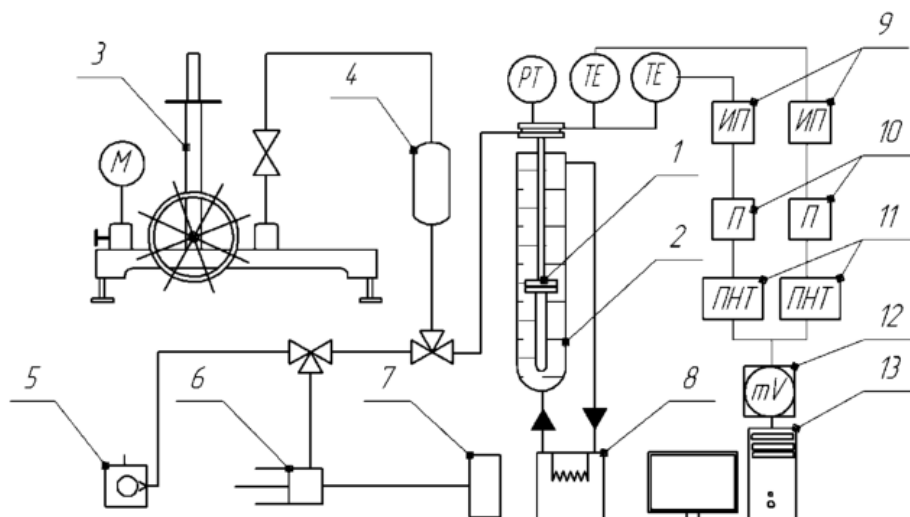


Рисунок 2 - Экспериментальной установки по исследованию коэффициентов теплопроводности: 1 – узел измерительный; 2 – стакан термостатируемый; 3 – манометр грузопоршневой; 4 – узел сильфонный; 5 – насос вакуумный; 6 – насос жидкостной; 7 – сосуд с исследуемым образцом; 8 – термостат; 9 – источник питания;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

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:

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

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.

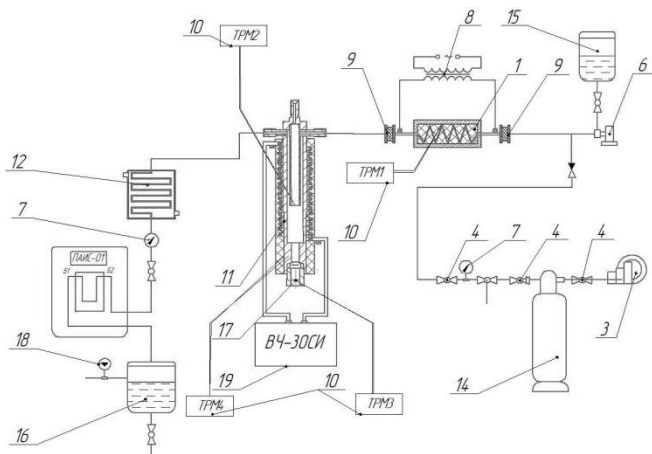


Рисунок 3 – Принципиальная схема проточной установки сверхкритического водного окисления (СКВО)

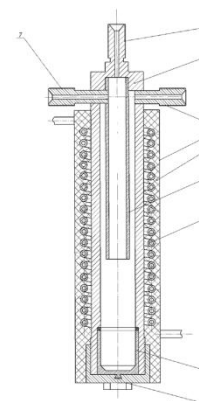


Рисунок 4- Реактор с индукционным нагревом

В четвертой главе диссертационной работы приведены результаты экспериментального исследования теплофизических свойств (изобарная теплоемкость и коэффициент теплопроводности).

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 для образца монопропиленгликоля показаны на рисунке 5, а на рисунке 6 в зависимости C_p от P и C_p от T . Как можно заметить из рисунка 5 при низких изобарах (до 30 МПа) температурное поведение C_p T-кривые имеют незначительную кривизну, а высокие изобары (30 - 147) МПа почти линейны.

Кроме того, как можно видеть из рисунка 6, при низких и высоких изотермах зависимости теплоемкости от давления являются почти линейными ($(\partial C_p / \partial P)_T \approx const$), в то же время значение производной $(\partial C_p / \partial P)_T$ при высоких изотермах растет.

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) %. Расчетные данные завышены в исследованном диапазоне температур и давлений в среднем на 2,28 %. А если учесть, что при расчете были использованы опорные значения теплоемкости работ Забрански, то расхождения могут уменьшиться примерно на 1 %.

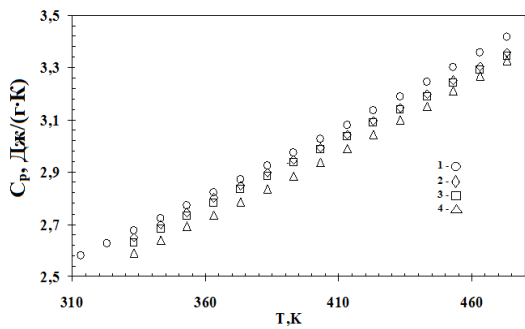


Рисунок 5 - Изобарная теплоемкость монопропиленгликоля как функция температуры при различных давлениях: 1 – 0,098 МПа; 2 – 9,95 МПа; 3 – 14,81 МПа; 4 – 29,4 МПа

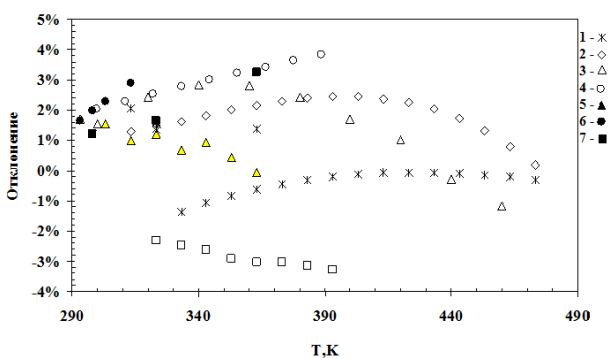


Рисунок 7 - Отклонение экспериментальных данных по теплоемкости при атмосферном давлении от расчетных значений: 1 – настоящая работа; 2 – автор Забрански; 3 – Справочник Варгафтика; 4 – автор Стил; 5 – база данных The Dow Chemical Company; 6 – автор Янг; 7 – автор Земанкова; 8 – автор Зарипов

В соответствии с целью и задачами измерены изобарные теплоемкости ацетофенона, в диапазоне температур до 473,15 К, давлений до 29,4 МПа. На рисунке 8 приведены результаты исследований изобарной теплоёмкости ацетофенона. 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.

Величина изобарной теплоемкости стока при атмосферном давлении в результате проведения его ультразвуковой обработки возрастает и стремится к значениям, характерным для дистиллированной воды (см. рис. 9). При этом влияние эмульгирования на теплоемкость исследуемой системы тем значимее, чем ниже концентрация исследуемого стока. Изобары C_p (см. рис. 10) промышленного водного стока имеют двухпроцентный коридор ошибок. Изобарная теплоемкость стока как функция температуры с ростом давления уменьшается. В

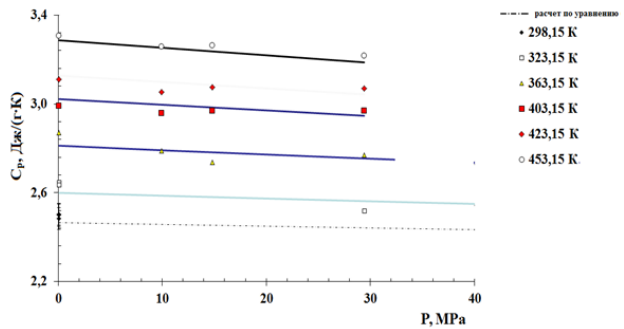


Рисунок 6 - Изобарная теплоемкость монопропиленгликоля как функция давления при различных температурах: - - - - расчет по уравнению (4.1); \diamond – 298,15 К; \square – 323,15 К; Δ – 363,15 К; \bullet – 383,15 К; \blacktriangle – 423,15 К; \blacklozenge – 453,15 К

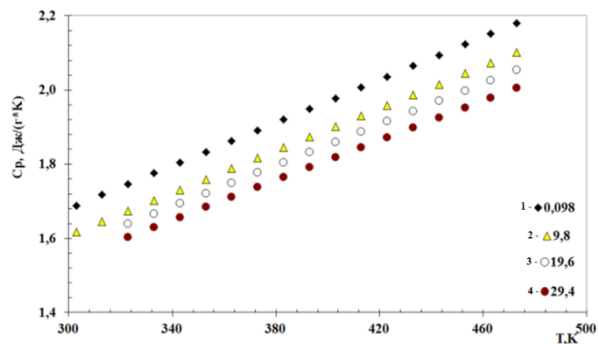


Рисунок 8 - Изобарная теплоемкость ацетофенона как функция температуры при различных давлениях: 1 – 0,098 МПа; 2 – 9,8 МПа; 3 – 19,6 МПа; 4 – 29,4 МПа

целом, характер изменения изобарной теплоёмкости исследованных веществ соответствует характеру изменения C_p углеводородов.

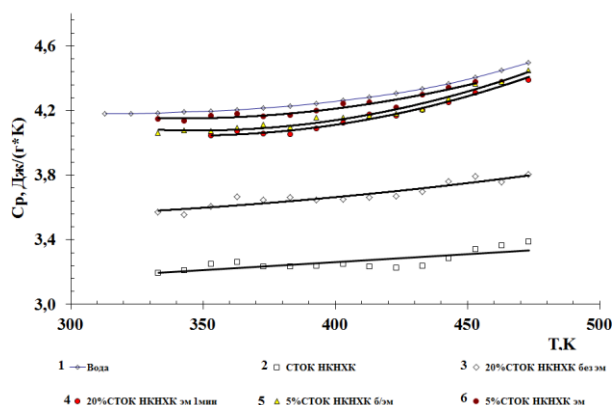


Рисунок 9 - Изобарная теплоемкость дистиллированной воды и промышленного водного стока ПАО «НКНХ» разной концентрации и влияния эмульгирования в зависимости от температуры: 1 – дистиллированная вода; 2 – исходный сток; 3 – 20% сток; 4 – 20 % сток с УЗ обработкой 60 с; 5 – 5 % сток; 6 – 5 % сток с УЗ обработкой, равной 60 секунд

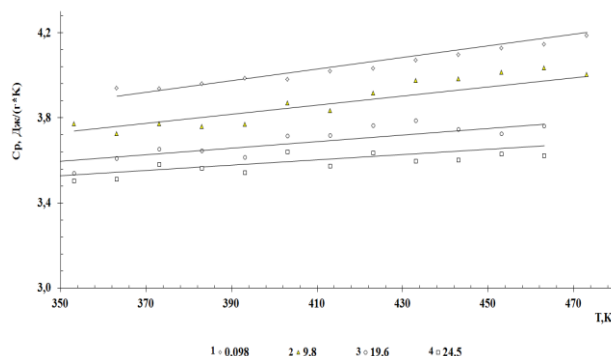


Рисунок 10 - Изобарная теплоемкость промышленного водного стока как функция температуры при различных давлениях: 1 – $P=0,098$ МПа; 2 – $P=9,8$ МПа; 3 – $P=19,6$ МПа; 4 – $P=24,5$ МПа

Полученный массив данных (см. рис. 5 и 6) представлен в виде полиномиальной зависимости от P и T вида:

$$C_p(P, T) = a_0 + a_1P + a_2T + a_3PT + a_4P^2 \quad (4)$$

где: $C_p(P, T)$ – изобарная теплоемкость при давлении P и температуре T , Дж/(г·К); a_0, a_1, a_2, a_3 – подгоночные параметры (табл. 1).

Таблица 1 - Коэффициенты a_j полинома (4) для расчета теплоемкости в диапазоне температур (298,15 - 473,15) К и давлений от (0,098 – 147) МПа

Коэффициенты a_j полинома	DCC ITS
a_0 , Дж/(г К)	0,874887092
a_1 , Дж/(г К МПа)	0,005334193
a_2 , Дж/(г К ²)	0,003101407
a_3 , Дж/(г К ² МПа)	$-1,41627 \cdot 10^{-05}$
a_4 , Дж/(г К ² МПа ²)	$1,24341 \cdot 10^{-06}$
St. Dev, %	1.67%
AAD	0,42%

Результаты исследования коэффициента теплопроводности λ монопропиленгликоля (см. рис. 11) 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. Теплопровод-

ность водных растворов монопропиленгликоля измерена впервые при давлениях до 30 МПа и температурах до 473,15 К. Отклонения от литературных данных при давлении 0,098 МПа не более (± 3) %. Теплопроводность ацетофенона (см. рис. 12) измеренная в диапазоне температур до 437,15 К занижена относительно литературных данных на (5 – 6) %.

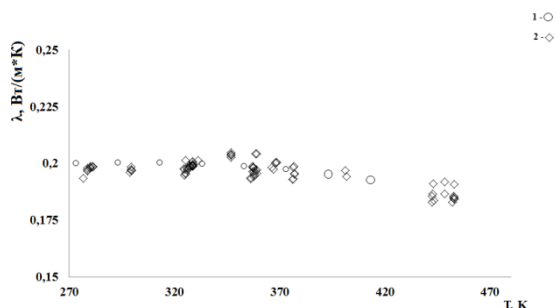


Рисунок 11 - Теплопроводность λ монопропиленгликоля при атмосферном давлении: 1 – справочник по теплопроводности жидкостей и газов (Варгафтик и др); 2 – настоящая диссертационная работа

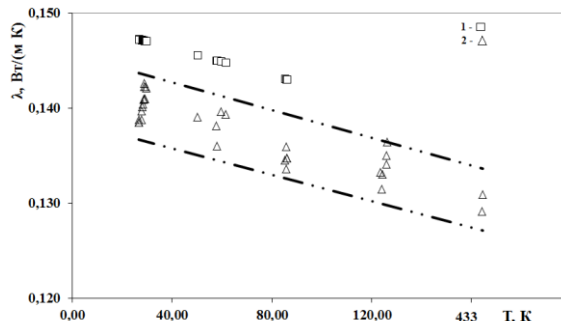


Рисунок 12 - Теплопроводность λ ацетофенона при атмосферном давлении: 1 – справочник по теплопроводности жидкостей и газов; 2 – настоящая диссертационная работа

Полученные данные занижены относительно справочных литературных данных на (5 – 6) %. Теплопроводность ацетофенона впервые измерена при давлениях до 30 МПа и температурах до 473,15 К. Температурные границы теплопроводности молибденсодержащего водного стока исследованы в диапазоне температур (333,15 – 473,15) К и давлениях до 24,5 МПа. Значения теплопроводности молибденсодержащего водного стока ниже данных чистой воды в среднем на 13 %.

Исследования теплопроводности монопропиленгликоля, ацетофенона и молибденсодержащего водного стока проведены методом нагретой нити с общей неопределенностью измерений в 3 %. Теплопроводность монопропиленгликоля в пределах неопределенности измерений согласуется с литературными данными практически до 413,15 К. Касательно теплопроводности ацетофенона, полученные данные занижены относительно справочных литературных данных на (5 – 6) %. Температурные границы теплопроводности молибденсодержащего водного стока ограничены 363,15 К. Значения теплопроводности молибденсодержащего водного стока ниже данных чистой воды в среднем на 13 %.

В пятой главе диссертации приведены результаты экспериментальных исследований по окислению олеиновой и уксусной кислот в сверхкритических флюидных условиях, в рамках апробации оригинальной экспериментальной установки для исследования процесса утилизации промышленных водных стоков, с использованием проточного реактора с индукционным нагревом. Исследования по окислению олеиновой кислоты проведено в диапазоне температур

(673,15 – 723,15) К, при давлении 30 МПа и при мольном соотношении компонентов «вода : олеиновая кислота : пероксид водорода (30 % водный раствор)» - (0,96 : 0,008 : 0,032) соответственно. Выбор пероксида водорода в качестве окислителя обусловлен тем, что данный окислитель популярен и распространён в рамках проводимых исследований процессов окисления карбоновых кислот.

Максимальная конверсия в исследованном температурном диапазоне для выбранного состава реакционной смеси приходится на $T = 723,15$ К.

Исходя из полученных результатов по модельным жидкостям, были проведены исследования по окислению молибденсодержащего 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. 12 – 16).

Анализ полученных данных показывает, что наибольшее влияние на результаты осуществляемой реакции оказывают избыток кислорода и длительность пребывания стока в реакторе.

Эффективность процесса СКВО определялась по формуле:

$$X = 1 - \frac{ХПК_k}{ХПК_n}, \quad (5)$$

где $ХПК_n$ – значение ХПК исходного стока, а $ХПК_k$ – значение ХПК после эксперимента.

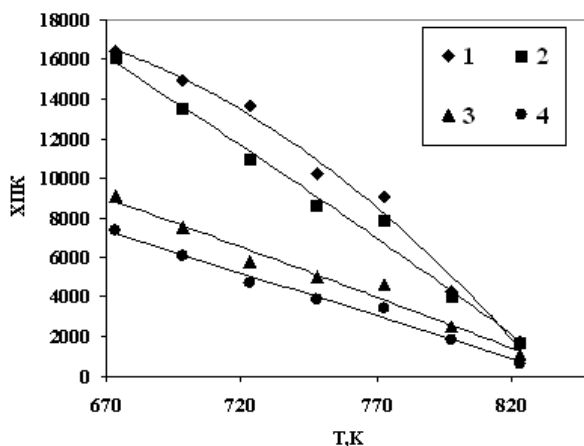


Рисунок 12 - Зависимость ХПК (мгО₂/л) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 4: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

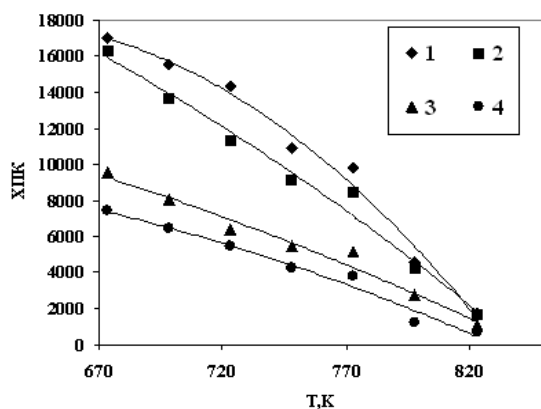


Рисунок 13 - Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

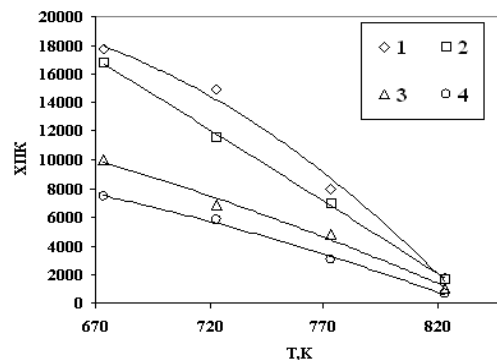


Рисунок 14 - Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 3,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

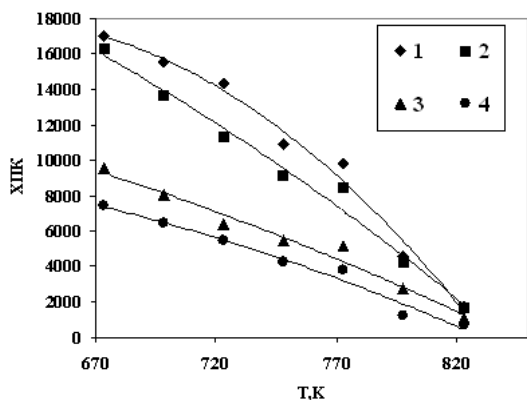


Рисунок 15 - Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % эмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 4,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

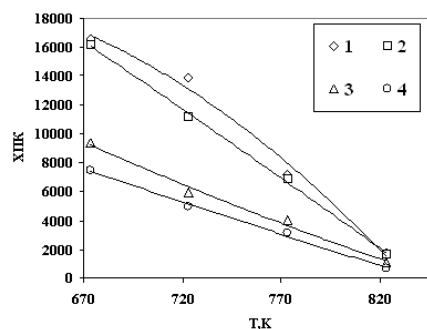
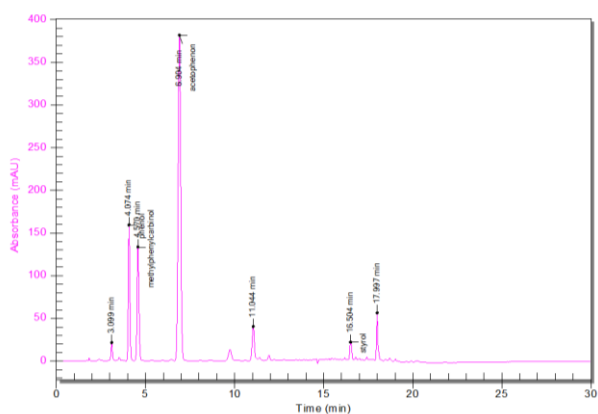


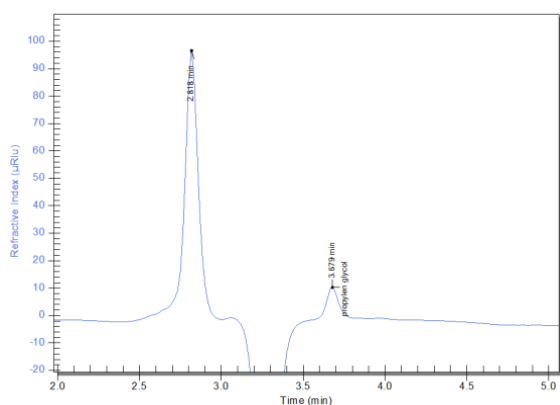
Рисунок 16 - Зависимость ХПК ($\text{мгO}_2/\text{л}$) реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и длительности реакции при избытке кислорода 4,5: 1 – 1,8 минут; 2 – 2,91 минут; 3 – 4,08 минут; 4 – 4,83 минут

Определение состава исходного промышленного стока и образцов продукта реакции СКВО произведено хроматографическим методом (см. рис. 17-20).

Количественный и качественный анализы исходного и разбавленного водного стоков, а также образцов продукта реакции показали снижение содержания основных компонентов и, в частности: фенола с 63 мг/л до 1,5 мг/л , метилфенилкарбинола с 72 мг/л до менее 1 мг/л , ацетофенона с 203 мг/л до 1,94 мг/л , стирола с 4,6 мг/л до 0,6 мг/л , монопропиленгликоля с 274 мг/л до 0 мг/л . Остальные результаты приведены в таблице 2.



а)



б)

Рисунок 17 - Хроматограммы исходного стока: а – содержание ароматических углеводородов; б – содержание гликолей

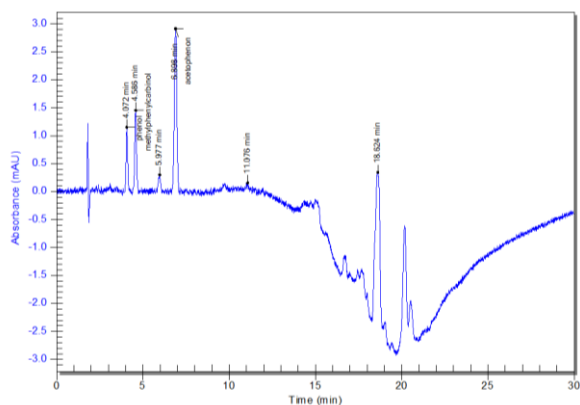
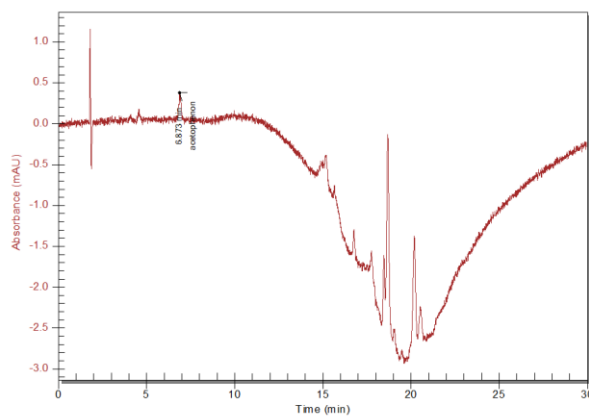
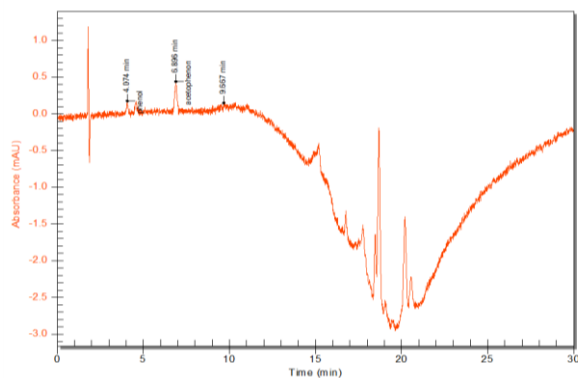


Рисунок 18- Хроматограмма продукта реакции (образец 1) СКВО 5 % стока (содержание ароматических углеводородов) при $T = 773,15$ К, $P = 25$ МПа, $\tau = 2,91$ минут, КИК = 2,5



а)

Рисунок 19 - Хроматограмма продукта реакции (образец 2) СКВО 5 % стока (содержание ароматических углеводородов) при $T = 823,15$ К, $P = 25$ МПа, $\tau = 2,91$ минут, КИК = 2,5



б)

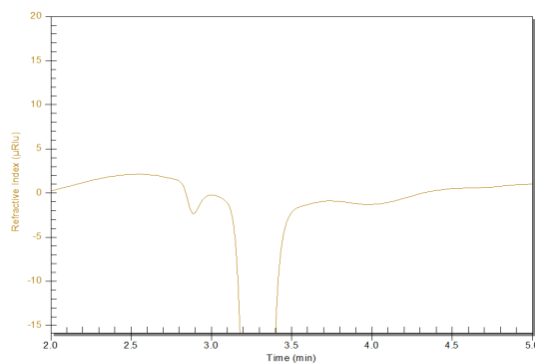


Рисунок 20 - Хроматограммы продукта реакции (образец 3) СКВО 5 % в стока при $T = 823,15$ К, $P = 25$ МПа, $\tau = 2,91$ минут КИК = 3: а – содержание ароматических углеводородов; б – содержание гликолей

Таблица 2 - Количественный состав стока до и после реакции

Образец	Фенол, мг/л	Метилфенилкарбинол, мг/л	Ацетофенон, мг/л	Толуол, мг/л	Стирол, мг/л	Этилбензол, мг/л	Монополиэтиленгликоль, мг/л
Исходный сток	1256,64	1449,32	2598,23	0,03	92,59	0,05	1370
Разбавленный сток с H ₂ O _{дист.} (1:20)	62,83	72,47	203	< 0,01	4,63	0,01	274
Образец 1 (см. рис. 18)	10,14	17,20	20,39	0	1,51	0	н/о
Образец 2 (см. рис. 19)	< 1,00	< 1,00	1,94	0	0,55	0	н/о
Образец 3 (см. рис. 20)	1,46	2,80	3,02	0	0,54	0	н/о

Согласно формуле (5) была исследована зависимость эффективности реакции СКВО 5 % неэмульгированного стока от температуры и избытка кислорода при длительности процесса 2,91 минут. Данные исследования были проведены 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 рамках настоящей диссертационной работы, по полученным данным процесса утилизации молибденсодержащего водного стока методом СКВО, автором было получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Программа предназначена для расчета эффективности окисления продуктов реакции промышленного молибденсодержащего водного стока. Она может использоваться для расчета химического потребления кислорода продуктов реакции окисления промышленного молибденсодержащего водного стока методом СКВО, а функциональные возможности программы состоят в прогнозировании значений химического потребления кислорода продуктов реакций СКВО и эффективности утилизации промышленного молибденсодержащего водного стока в зависимости от температуры и избытка кислорода воздуха. Используемые языки программирования: Си, Си++, Java. На рисунке 21 приведено прогнозирование эффективности утилизации молибденсодержащего водного стока в зависимости от температуры и избытка кислорода воздуха.

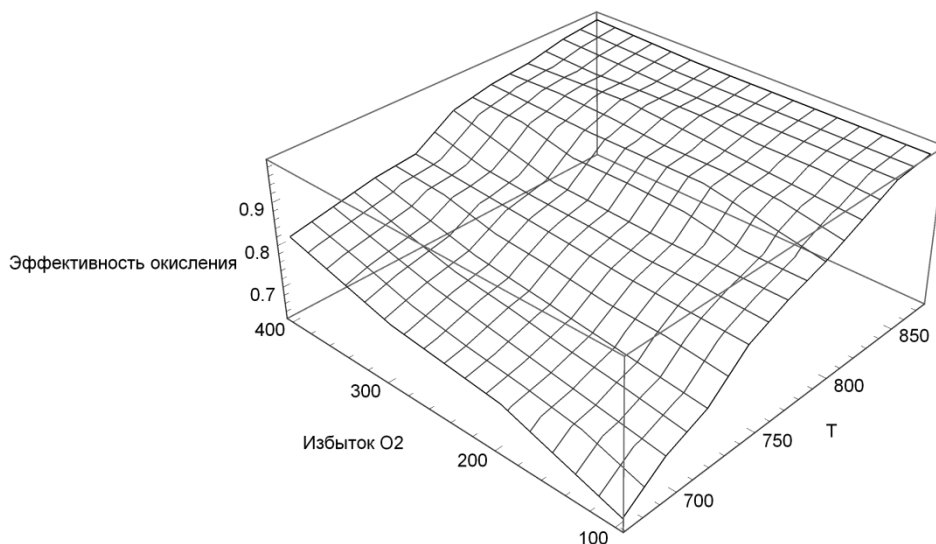


Рисунок 21 – Прогнозирование эффективности утилизации молибдосодержащего водного стока в зависимости от температуры и избытка кислорода воздуха с помощью языков программирования Си, Си++, Java.

Согласно полученным данным спрогнозированы данные по эффективности утилизации молибдосодержащего водного стока в зависимости от температуры и избытка кислорода воздуха, а также смоделирован процесс исследуемой технологии и пилотной установки с использованием современных программных продуктов для автоматизированного проектирования компании Aspen Technologies Inc широко используются в настоящее время для инженерных расчётов и моделирования, являются основой проектирования новых технологических процессов или модернизации существующих технологических процессов с целью улучшения их производственных показателей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с целью и задачами диссертационной работы проведено экспериментальное исследование 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 СКФ 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:

- 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.
- 7) Разработан и 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) Экспериментальные данные по кинетике окисления органических компонентов молибденсодержащего промышленного водного стока кислородом воздуха в рамках СКВО процесса ($T = (673,15 – 873,15)$ К, $P = 25$ МПа, $KIK = (2,5 – 4)$) получены впервые.
- 10) Проведено моделирование и технико-экономическое обоснование предлагаемой технологии и пилотной установки с использованием современных программных продуктов.

Дальнейшее развитие моей настоящей работы связано с реализацией и внедрением полученных научных результатов по созданию промышленных технологий и оборудования для утилизации промышленных водных стоков с использованием сверхкритических флюидных технологий, включая формирование технико-технологического предложения для ПАО «Нижекамскнефтехим» по инновационной СКФ технологии утилизации молибденсодержащего водного стока процесса эпоксидирования пропилена.

Основные результаты работы представлены в публикациях:

Рецензируемых журналах из списка ВАК, в том числе публикации в зарубежных изданиях, включенных в базы данных Scopus:

1. Аетов А.У. Окисление уксусной кислоты пероксидом водорода в водной среде в сверхкритических флюидных условиях / С.В. Мазанов, А.У. Аетов, Усманов Р.А., Р.Р. Габитов, З.И. Зарипов, Ф.М. Гумеров // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 3. С. 103-108.
2. Аетов, А.У. Изобарная теплоемкость молибденсодержащих водных стоков / А.У. Аетов, З.И. Зарипов, С.В. Мазанов, Ф.М. Гумеров // Вестник Казанского Государственного Технического Университета им. А.Н. Туполева - КАИ. 2020 Т. 76. №1. С. 5-9.
3. Аетов, А.У. Реактор с индукционным нагревом для осуществления химических реакций в сверхкритических условиях / А.У. Аетов, Р.А. Усманов, И.Р. Габитов, С.В. Мазанов, Ф.М. Гумеров // Патент на полезную модель РФ № 171030. Бюлл. №14 от 17.05.2017 г.
4. Аетов, А.У. Реактор проточного типа для осуществления реакции сверхкритического водного окисления / Р.Р. Габитов, С.В. Мазанов, А.У. Аетов, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров // Патент на полезную модель РФ №185703. Бюлл. № 35 от 14.12.2018 г.
5. Аетов, А.У. Способ обезвреживания водных отходов, содержащих углеводороды / А.У. Аетов, Р.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов // Патент на изобретение РФ 2782099. Бюлл. № 30 от 21.10.2022 г.
6. Аетов, А.У. Расчет эффективности процесса окисления промышленного водного стока / А.У. Аетов, Ф.М. Гумеров, В.В. Бронская, Т.В. Игнашина // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2023662299 / 2023.
7. Аетов, А.У. Исследование процесса «сверхкритического водного окисления» с использованием гетерогенных катализаторов в рамках решения проблемы утилизации промышленных стоков / А.В. Тарасова, А.О. Соловьёва, М.И. Хафизов, О.А. Лонцаков, А.У. Аетов // Вестник технологического университета. 2019. Т.22. №9. С. 37-40.
8. Аетов А.У. Расчет избыточной теплоемкости смеси этанол – рапсовое масло в присутствии гетерогенного катализатора Al_2O_3 / С.В. Мазанов, Т.Р. Билалов, А.У. Аетов, В.Ф. Хайрутдинов // Вестник Казанского Государственного Технического Университета им. А.Н. Туполева - КАИ. 2020. Т.76. №3. С. 17-22.
9. Aetov, A.U. Isobaric heat capacity of 1,2-propanediol at high temperatures and high pressures / Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, R.R. Nakipov, V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.M. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. 2020. 307. P. 1-9. SCOPUS (Q1).
10. Aetov, A.U. Isobaric heat capacity of the binary liquid (water + 1,2-propanediol) mixtures at high-temperatures and high-pressures / Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, R.R. Nakipov, V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.M. Abdulagatov // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2021. V. 152. P. 1-15. SCOPUS (Q1).
11. Aetov, A.U. Heterogeneous Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Water Oxidation of Organic Pollutants in Industrial Wastewaters Effect of Operational Parameters

/ S.V. Mazanov, Q.M. Phan, A.U. Aetov, Z.I. Zaripov, V.L. Starshinova, E.A. Karalin, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, I.M. Abdulagatov // Journal Symmetry. 2023. 15 (2). 340. P. 1-23. SCOPUS (Q2).

12. Аетов, А.У. Переработка молибденсодержащего водного стока в сверхкритических условиях / А.У. Аетов, Р.А. Усманов, С.В. Мазанов, Ф.М. Гумеров // Цветные металлы. 2020. №7. С. 68-73. SCOPUS (Q2).

13. Аетов, А.У. Окисление органических соединений в сверхкритических флюидных условиях в рамках задачи утилизации промышленных водных стоков ПАО "Нижнекамскнефтехим" И ПАО "Казаньоргсинтез" / С.В. Мазанов, К.М. Фан, А.У. Аетов, Р.А. Усманов, З.И. Зарипов, А.А. Шинкарев, Э.А. Каралин, Ф.М. Гумеров // Экология и промышленность России. 2023. Т. 27. № 4. С. 10–16. SCOPUS (Q2).

14. Aetov, A.U. The Regularities of Change of Organic Compounds Oxidation Activation Energy in Aqueous Medium Under Supercritical Fluid Condition / Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, F.M. Gumerov, V.G. Nikitin, S.V. Mazanov, A.R. Gabitova, A.I. Kurdyukov // International Journal of Emerging Trends in Engineering Research. 2020. V. 8. N. 1. P. 182-194. SCOPUS (Q4).

15. Aetov, A.U. Oxidation of Acetic Acid by Hydrogen Peroxide in the Aqueous Medium in Supercritical Fluid Conditions / S. V. Mazanov, A. U. Aetov, R. A. Usmanov, R. R. Gabitov, Z. I. Zaripov, F. M. Gumerov // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2019. V. 13. Is. 7. P. 1131-1134. SCOPUS (Q4).

16. Aetov, A.U. Concentration of Molybdenum Oxides and Salts in a Supercritical Water Medium / A. U. Aetov, S. V. Mazanov, A. R. Gabitova, Z. I. Zaripov, R. A. Usmanov, R. A. Kayumov, F. M. Gumerov // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2019. V. 14. Is. 1. P. 265-269. SCOPUS (Q4).

17. Aetov, A.U. Experimental study of the supercritical water oxidation process within the framework of solving the task of chemical production industrial water runoff treatment / A. U. Aetov, S. V. Mazanov, Z. I. Zaripov, F. M. Gumerov // Environmental and Construction Engineering EECE-2018. 2018. V. 245. P. 1-4. SCOPUS (Q4).

18. Аетов, А.У. Энергосберегающая технология утилизации промышленных водных стоков / Аетов А. У., Усманов Р. А., Габитов Р. Р., Мазанов С. В., Гумеров Ф. М. // Энергоресурсоэффективность и энергосбережение в Республике Татарстан. Доклады XVIII Международного симпозиума «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение», Казань, 13-15 марта 2018 г. - с. 102-105.

19. Аетов, А.У. Окисление молибденсодержащего водного стока кислородом воздуха, осуществляемое в сверхкритических флюидных условиях / Аетов А.У., Усманов, Р.А., Мазанов С.В., Габитов Р.Р., Гумеров Ф.М. // IX Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» в рамках II-го Международного биотехнологического симпозиума «Bio-Asia – 2018», - 2018. - с.45.

20. Аетов, А.У. Термодинамические характеристики водной эмульсии олеиновой кислоты / Аетов А.У., Накипов Р.Р., Усманов Р.А., Зарипов З.И. // XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15). - Москва, Октябрь 15-17, 2018. - с. 80.

21. Аетов, А.У. Сверхкритическое водное окисление как альтернатива традиционным методам утилизации промышленных отходов / Аетов А.У., Мазанов С.В., Зарипов З.И., Усманов Р.А., Габитов Р.Р., Хафизов М.И., Гумеров Ф.М. // Материалы Международной научно-практической конференции «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана», посвященной 10-летию Казахстанской национальной академии естественных наук и 25-летию Национального центра по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан. - Алматы, 4-5 апреля 2019. - с. 426.
22. Аетов, А.У. Каталитическое окисление молибденсодержащего стока с участием воды в суб- и сверхкритическом состоянии / А.У. Аетов, Р.А. Усманов, Р.А. Каюмов, З.И. Зарипов, С.В. Мазанов, Ф.М. Гумеров // Материалы XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». – Архангельск: САФУ, 29 июня – 1 июля 2020. - с. 18-20.
23. Aetov, A.U. Disposal of industrial waste and wastewater using supercritical fluid media / .U. Aetov, Z.I. Zaripov, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov // Vth international conference ASTICS-2020. - FRCCP RAS, 2020, October 6-8. - p. 85.
24. Аетов, А.У. Сверхкритическое водное окисление в рамках обезвреживания отхода процесса эпоксицирования пропилена / А.У. Аетов // Материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием "Экологически безопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы". - Улан-Удэ, Издательство БНЦ СО РАН, 2020. с. 7.
25. Аетов, А.У. Разработка альтернативного метода утилизации промышленных отходов, с использованием сверхкритических флюидных сред / А.У. Аетов // Сборник тезисов докладов участников V Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего – наука молодых». - Москва, 2020. - с. 30.
26. Аетов, А.У. Исследование каталитического процесса утилизации сложносоставного отхода эпоксицирования пропилена с использованием сверхкритических флюидных сред / Аетов А.У., Фан Куанг Мань, Усманов Р.А. // Седьмая Российская научно-техническая студенческая конференция “Интенсификация тепло-массообменных процессов в химической технологии” (27 ноября 2020 г., Казань), 2020. - с.94-95.
27. Аетов, А.У. Утилизация сточных вод процесса эпоксицирования пропилена в сверхкритической воде с использованием гетерогенных катализаторов / Аетов А.У., Фан К.М., Мазанов С.В., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М. // XI научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» . 21 – 25 июня, Новосибирск, 2021. – с.353-356.
28. Aetov, A.U. Supercritical Water Oxidation of Industrial Waste of Propylene Oxide Production Using Heterogeneous Catalysts / Mazanov S.V., Aetov A.U., Gumerov F.M. // 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst

Design: From Molecular to Industrial Level (May 16-18, 2021, Novosibirsk, Russia), 2021. - p. 322-323.

29. Аетов, А.У. Гетерогенно-каталитическое обезвреживание промышленного водного отхода завода по производству стирола и полиэфирных смол с применением сверхкритических флюидных технологий / А.У. Аетов, Фан Куанг Мань, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Ф.М. Гумеров // Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (г.Архангельск, 27 июня – 30 июня), 2022. – с. 17-21.

30. Аетов, А.У. Исследование влияния гетерогенных катализаторов с содержанием железа в рамках процесса СКВО / А.О. Соловьёва, Р.А. Усманов, А.У. Аетов, С.В. Мазанов // VI Всероссийская студенческая научно-техническая конференция "Интенсификация тепломассообменных процессов, промышленная безопасность и экология" (24–26 мая). Казань, 2022. - с. 534-538.

31. Аетов, А.У. Альтернативный метод утилизации промышленных водных отходов с использованием сверхкритических флюидных сред / А.У. Аетов // Возобновляемая энергия планеты 2022 (Москва, 26 марта — 3 июня), 2022. с. 134-136.

32. Аетов, А.У. Окисление органических соединений промышленных водных стоков в сверхкритических флюидных условиях / А.У. Аетов, Ф.М. Гумеров, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, З.И. Зарипов // Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (ПИРХТ-2022, город Воронеж, 13-14 октября), 2022. - с. 465-466.

33. Aetov, A.U. Oxidation of Organic Compounds Industrial Water in Supercritical Fluid Conditions / A.U. Aetov, F.M. Gumerov, R.A. Usmanov, S.V. Mazanov // Kazan OIC Youth capital 2022, OIC Youth Scientific Congress (20-23 November 2022, Kazan, Russian Federation). Kazan, 2022. - p. 160-163.