

**И. И. Гильмутдинов, Е. С. Воробьев, А. С. Захаров,
З. Р. Баширова, А. Н. Сабирзянов**

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СРЕДЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Ключевые слова: сверхкритическое водное окисление, оксид алюминия, структурные изменения, кинетика.

В представленной статье исследуется кинетика процесса окисления алюминия в среде суб- и сверхкритической воды, представляющая значительный научный и практический интерес для технологий получения функциональных оксидных материалов. Экспериментальная часть работы включала проведение опытов по окислению образцов алюминия в реакторе высокого давления при температуре 325, 350 и 375 °С с последующим анализом массы непрореагировавшего металла и объема оставшейся воды. Для математического моделирования кинетики процесса использовался метод Рунге-Кутты-Мерсона в среде MS Excel с применением макросов для построения и решения систем дифференциальных уравнений, основанных на стехиометрических матрицах. В ходе исследования была предложена и последовательно усложнялась кинетическая модель, учитывающая гетерогенный характер процесса, включая стадии активации алюминия за счет разрушения оксидной пленки, собственно реакцию окисления с образованием бемита ($2\text{Al} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlOOH} + 3\text{H}_2$), а также реакцию разложения воды ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$) вблизи критической точки. Наибольшую адекватность показала модель, описываемая системой из шести дифференциальных уравнений, которая учитывала как химические стадии, так и диффузионные ограничения. В результате решения обратной задачи кинетики были определены константы скоростей отдельных стадий и их зависимость от температуры. Установлено, что константа скорости разложения воды удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса, в то время как для констант, связанных с активацией алюминия и образованием бемита, наблюдаются отклонения, вероятно, обусловленные значительным влиянием диффузионных факторов в критической области. Достоверность предложенной модели подтверждена высокими значениями критерия Пирсона (R^2 в среднем 0.95) и хорошим визуальным соответствием расчетных и экспериментальных данных. Расчет интервальных погрешностей не превысил 5%. Практическая значимость работы заключается в разработке усовершенствованного подхода к моделированию сложных гетерогенных процессов в экстремальных условиях, что может быть использовано для оптимизации технологий переработки металлов и синтеза оксидных материалов в сверхкритических флюидах.

**I. I. Gil'mutdinov, E. S. Vorob'ev, A. S. Zakharov,
Z. R. Bashirova, A. N. Sabirzyanov.**

PRODUCTION OF ALUMINUM OXIDE/IRON OXIDE COMPOSITE PARTICLES IN SUB- AND SUPERCRITICAL WATER

Key words: supercritical water oxidation, aluminum oxide, structural changes, kinetics.

This article examines the kinetics of aluminum oxidation in sub- and supercritical water, which is of significant scientific and practical interest for the production of functional oxide materials. The experimental portion of the work included oxidation tests of aluminum samples in a high-pressure reactor at temperatures of 325, 350, and 375°C, followed by analysis of the mass of unreacted metal and the volume of remaining water. For mathematical modeling of the process kinetics, the Runge-Kutta-Merson method in MS Excel was used, along with macros for constructing and solving systems of differential equations based on stoichiometric matrices. During the study, a kinetic model was proposed and gradually refined, accounting for the heterogeneous nature of the process, including the stages of aluminum activation due to oxide film breakdown, the oxidation reaction itself with the formation of boehmite ($2\text{Al} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AlOOH} + 3\text{H}_2$), and the water decomposition reaction ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$) near the critical point. The most adequate model was described by a system of six differential equations, which took into account both the chemical stages and diffusion limitations. By solving the inverse kinetic problem, the rate constants of individual stages and their temperature dependence were determined. It was found that the rate constant of water decomposition is satisfactorily described by the Arrhenius equation, while the constants associated with aluminum activation and boehmite formation exhibit deviations, likely due to the significant influence of diffusion factors in the critical region. The validity of the proposed model is confirmed by high Pearson R^2 values (average R^2 0.95) and good visual agreement between the calculated and experimental data. The calculated interval errors did not exceed 5%. The practical significance of this work lies in the development of an improved approach to modeling complex heterogeneous processes under extreme conditions, which can be used to optimize metal processing technologies and the synthesis of oxide materials in supercritical fluids.

Введение

Окисление алюминия в среде суб- и сверхкритической воды представляет собой важную научную проблему, имеющую как фундаментальное значение для понимания химии высокотемпературных процессов, так и практическое применение в технологиях получения

функциональных оксидных материалов [1]. Особый интерес вызывает изучение кинетических закономерностей этого процесса вблизи критической точки воды (374 °С, 22.1 МПа), где наблюдаются резкие изменения физико-химических свойств растворителя. Уникальные свойства, такие как высокая растворяющая способность и низкая

вязкость, делает её эффективной средой для проведения химических реакций, включая окисление металлов. Однако кинетика и механизм окисления алюминия в таких условиях остаются недостаточно изученными, особенно вблизи критической точки, где наблюдаются резкие изменения физико-химических свойств воды. В данной работе представлены результаты исследования окисления алюминия в диапазоне температур (325-375 °C) с использованием современных методов математического моделирования химической кинетики.

Сверхкритическая вода обладает уникальными свойствами, которые делают ее исключительно реакционноспособной средой. Как отмечают Горбатый Ю.Е. и Бондаренко Г.В. [2], при переходе через критическую точку резко изменяются такие параметры, как диэлектрическая проницаемость, ионное произведение и плотность воды. Эти изменения существенно влияют на растворимость неорганических соединений и кинетику химических реакций.

Процессы окисления металлов в сверхкритической воде изучались различными авторами. Например, Иванова А.С. [3] установила, что для алюминия характерна стадийность процесса: разрушение пассивирующей оксидной пленки, образование гидроксидных соединений и их последующая дегидратация с образованием оксидов.

Для описания кинетики гетерогенных процессов в суб- и сверхкритической воде часто применяют сложные модели, учитывающие как химические, так и диффузионные стадии. Синев М.Ю. и Шаповалова О.В. в работе [4] разработали подход, позволяющий разделить вклад этих факторов. В данной работе развивается этот подход с ведением дополнительной стадии разложения воды, что особенно важно при условиях вблизи критической точки.

Данчевская М.Н. с соавторами [5] детально исследовали фазовые превращения в системе $Al_2O_3 - H_2O$ при высоких температурах. Они показали, что состав продуктов существенно зависит от температуры процесса и времени выдержки, что согласуется с нашими экспериментальными данными.

Влияние разложения воды в сверхкритических условиях также играет важную роль. В работе [6] исследовали разложение воды на кислород и водород, что может влиять на кинетику окисления алюминия. В данной работе этот фактор учтен в уточненной кинетической модели, что позволило улучшить согласование расчетных и экспериментальных данных.

Научная группа под руководством Ивакина Ю.Д. занимается получением пористых структур в среде суб- и сверхкритической воды [7-10]. Также в их работах исследованы кинетика и механизмы формирования пористых структур.

Для описания химической кинетики процесса строилась система дифференциальных уравнений. Ее решения выполнялось методом Рунге-Кутты-Мерсона, который позволяет подбирать размер шага интегрирования. Данный метод хорошо подходит

для решения сложные кинетические задач с определением констант скоростей реакций от температуры. Полученные результаты демонстрируют, что повышение температуры ускоряет реакцию окисления, особенно при переходе в сверхкритическую область, что согласуется с выводами других исследований [11-13].

Проведенный анализ литературы подтверждает актуальность исследования и необходимость учета как химических, так и диффузионных процессов при моделировании кинетики окисления алюминия в суб- и сверхкритической воде.

Экспериментальная часть

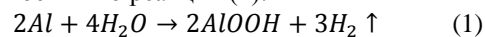
В данной работе окисление алюминия осуществляется в среде суб- и сверхкритической воды на экспериментальной установке, представленной в работе [1]. Данная установка представляет из себя сосуд высокого давления, объемом $V=1000$ мл. Нагрев реактора осуществляется при помощи электрической нагревательной рубашки, мощностью $N=3,5$ кВт. Поддержание температуры в реакторе и охлаждение осуществляется при помощи охлаждающего змеевика питательной водой.

Окисление алюминия осуществляется при температурах $T=325$ °C, $T=350$ °C и $T=375$ °C. При фиксированной температуре осуществлялась загрузка в реактор образцов алюминия массой $m=30$ г. и деионизированной воды объемом $V=326$ мл. По достижению заданной температуры ($\tau=55-60$ мин.), через определенный промежуток времени, отключался нагрев реактора и включалось принудительное охлаждение питательной водой. Реактор остывал до температуры 25-30 °C в течение 65 минут, далее происходила разгерметизация и отбор твердых продуктов реакции. Измерялась масса непрореагировавшего алюминия и объем оставшейся воды.

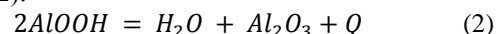
Результаты и обсуждения

Реакция окисления алюминия в среде суб- и сверхкритической воды протекает в следующей последовательности [1]:

1) Реакция окисления алюминия начинается при температуре $T=200$ °C, при этом происходит разрушение оксидной пленки, и превращение алюминия в бемит по реакции (1):



2) Увеличение температуры приводит к терморазложению бемита в оксид алюминия по реакции (2):



В таблице 1 представлены условия проведения эксперимента и значения массы непрореагировавшего алюминия и объема оставшейся воды, где τ – время окисления алюминия (мин), V_b – объем оставшейся воды в реакторе (мл), m_{Al} – масса непрореагировавшего алюминия (г).

Из результатов эксперимента видно, что полное окисление алюминия достигается быстрее при более высоких температурах.

Таблица 1 - Условия проведения эксперимента и значения массы непрореагировавшего алюминия и объема оставшейся воды**Table 1 - Experimental conditions and values of unreacted aluminum mass and remaining water volume**

№ п/п	T=325 °C			T=350 °C			T=375 °C		
	τ	V_a	m_{Al}	τ	V_a	m_{Al}	τ	V_a	m_{Al}
1	18	295	23	15	276	21,5	7	270	19,01
2	36	290	16,7	30	265	20,7	14	234	10,55
3	54	270	14,3	45	221	8,6	21	211	8,16
4	72	247	7,9	60	192	0,95	28	181	1,54
5	90	234	3,4	75	186	0,41	35	172	0,43
6	108	229	2,1	90	170	0	42	169	0
7	126	224	1,4						
8	144	216	0,7						
9	162	210	0,2						
10	180	207	0						

Решение обратной задачи кинетики окисления алюминия в среде суб- и сверхкритической воды выполнялись в среде MS Excel с использованием надстройки «Поиск решения» для оптимизации решения. Для реализации постановки и решения задач химической кинетики были разработаны макросы, позволяющие строить системы дифференциальных уравнений на основании стехиометрических матриц и реализующие решения прямой и обратной задач кинетики [14].

В качестве основного метода решения дифференциальных уравнений использовался метод Рунге-Кутты-Мерсона, который позволяет корректировать шаг интегрирования согласно заданной точности задачи. Решение строится на модели Рунге-Кутты пятого порядка. На каждом шаге оценивается точность решения и если она превышает заданную, то шаг сокращается до половины и решение повторяется с текущего расчетного шага. Если в решении получена очень высокая точность, то следующий шаг увеличивается в два раза, что ускоряет ход решения. Решение строится для заданного набора времен согласно экспериментальным данным.

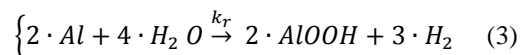
При реализации расчета сначала строилась гипотеза протекания химических превращений в исследуемом эксперименте. На ее основании формировалась стехиометрическая матрица, из которой получается система дифференциальных уравнений, описывающее исследуемый процесс согласно выбранной гипотезе.

Оптимизация решения выполняется с применением метода наименьших квадратов между экспериментальными и расчетными данными и подбором неизвестных констант реакции. Для оценки качества решения используется критерий Пирсона (R^2).

Собственно оптимизация решения выполняется с использованием надстройки Excel «Поиск решения», где оптимизируемая ячейка содержит стандартную функцию сумма квадратов разностей экспериментальных и расчетных данных, подбираемые ячейки заполняются начальными приближениями для неизвестных констант

реакций. В зависимости от задачи использовались ограничения и другие настройки.

Рассмотрим ход решения более подробно. В начале решения задачи использовали наиболее простую гипотезу для исследуемого процесса – алюминий реагирует с водой с образованием бемита, но не весь, а только активированная его часть:



Построение системы дифференциальных уравнений выполнялось с использованием модуля Make_Sys, который содержит два макроса. Первый готовит рабочий лист с заготовкой стехиометрической матрицы согласно поставленной задаче (табл. 2), который надо заполнить стехиометрическими коэффициентами и для удобства контроля наименованиями реагентов.

Таблица 2 - Стехиометрическая матрица реакции**Table 2 - Stoichiometric reaction matrix**

		Al	H ₂ O	AlOOH	H ₂
		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
2Al + 4H ₂ O → 2AlOOH + 3H ₂	k(1)	-2	-4	2	3

После заполнения таблицы данными запускается второй макрос, который строит систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} S(1) = (-0.67 * K(1) * C(1)^2 * C(2)^4) * \frac{d}{3} \\ S(2) = (-K(1) * C(1)^2 * C(2)^4) * \frac{d}{3} \\ S(3) = (+0.67 * K(1) * C(1)^2 * C(2)^4) * \frac{d}{3} \\ S(4) = (+K(1) * C(1)^2 * C(2)^4) * \frac{d}{3} \end{cases} \quad (4)$$

Полученную систему дифференциальных уравнений переносим в модуль RK_4guy и создаем новую функцию, которую используем в решении [15]:

```
Private Function Sys_1(tt, c, k, d)
Dim S(4)
S(1) = (-0.67 * K(1) * C(1)^2 * C(2)^4) * d/3
S(2) = (-K(1) * C(1)^2 * C(2)^4) * d/3
S(3) = (+0.67 * K(1) * C(1)^2 * C(2)^4) * d/3
S(4) = (+K(1) * C(1)^2 * C(2)^4) * d/3
Sys_1=S
End Function
```

При нахождении зависимости Аррениуса для констант реакций набор экспериментальных данных должен содержать эксперименты с разными температурами. Целесообразно иметь экспериментальные данные как минимум для трех температур. Подбираемые константы будут представлять набор пред экспоненты и энергии активации для каждой из реакций. Рабочие константы для расчета по каждой из температур будут вычисляться по известному уравнению:

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Для визуализации данных строим график зависимости расходования алюминия и непрореагировавшей воды. Ниже представлен график для температуры 325 °С, где расчетные кривые представлены плавными кривыми, а экспериментальные данные – точками (рис.1).

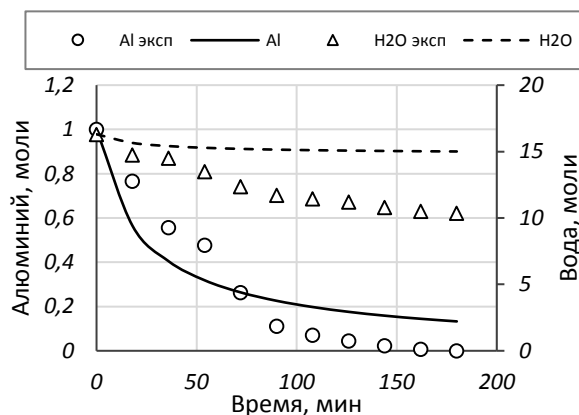


Рис. 1 – График зависимости превращения алюминия и количества непрореагировавшей воды от времени реакции при температуре T=325°C

Fig. 1 – Graph showing the dependence of aluminum conversion and the amount of unreacted water on reaction time at a temperature of T=325°C

Из графика видно, что используемая гипотеза себя не оправдала. Ясно, что вода расходуется еще куда-то, а расход алюминия имеет несколько другую тенденцию – на первом этапе расход больше экспериментального, а на втором он замедляется, хотя в эксперименте было достигнуто полное расходование алюминия.

Проанализируем этот процесс более подробно, он является гетерогенным:

- алюминий представляет собой твердое вещество, покрытое твердой оксидной пленкой, которую надо разрушить;

- вода присутствует в избытке и в состоянии высокой активности способная как к саморазрушению, так и к взаимодействию с металлом.

Можно предположить, что диффузионная зона должна образоваться на поверхности алюминия и разрушать оксидную пленку. Построим такую модель для стационарного режима, когда устанавливается равенство концентраций преобразования алюминия в активную форму и ее реакция с водой:

$$k \cdot C_{Al}^* = \beta \cdot (C_{Al} - C_{Al}^*) \rightarrow C_{Al}^* = \frac{\beta}{k + \beta} \cdot C_{Al} \quad (6)$$

$$k_{эфф} = \frac{\beta}{k + \beta} \quad (7)$$

где k – скорость химической реакции; β – скорость диффузии и разрушения оксидной пленки; C_{Al} , C_{Al}^* – концентрации алюминия и его активированной формы; $k_{эфф}$ – эффективный коэффициент химического превращения.

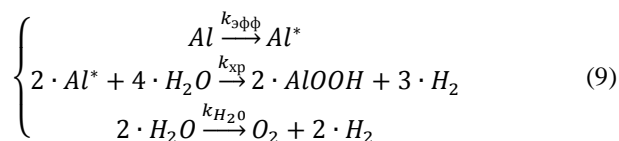
Исходя из этой предпосылки можно построить следующую гипотезу протекания

химического превращения и на ее основе получить кинетическую систему дифференциальных уравнений, описывающих изменения концентрации реагентов:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_{Al}}{d\tau} &= -k_{эфф} \cdot C_{Al} \\ \frac{dC_{Al}^*}{d\tau} &= k_{эфф} \cdot C_{Al} - 0,67 \cdot k_{xp} \cdot C_{Al}^2 \cdot C_{H_2O}^4 \\ \frac{dC_{H_2O}}{d\tau} &= -k_{xp} \cdot C_{Al}^2 \cdot C_{H_2O}^4 \\ \frac{dC_{AlOOH}}{d\tau} &= k_{xp} \cdot C_{Al}^2 \cdot C_{H_2O}^4 \\ \frac{dC_{H_2}}{d\tau} &= k_{xp} \cdot C_{Al}^2 \cdot C_{H_2O}^4 \end{aligned} \right. \quad (8)$$

Полученное решение не позволило получить удовлетворительный результат, так как построить уравнение Аррениуса для $k_{эфф}$ не удалось. Индивидуальные расчеты для каждой из температур показали существенные различия данной константы с переходом от температуры 350°C к 375°C, что, как мы предполагаем связано с влиянием критической области на исследуемую систему. С другой стороны в реакционной массе оставалось много воды, что видимо связано с не учётом реакции ее разложения в условиях близких к критическим.

На основании полученных заключений гипотеза была уточнена, в ее схему мы добавили реакцию разложения воды:



Тогда система дифференциальных уравнений примет следующий вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC_{Al}}{d\tau} &= -k_{эфф} \cdot C_{Al} \\ \frac{dC_{Al}^*}{d\tau} &= k_{эфф} \cdot C_{Al} - 0,67 \cdot k_{xp} \cdot C_{Al}^2 \cdot C_{H_2O}^4 \\ \frac{dC_{H_2O}}{d\tau} &= -k_{xp} \cdot C_{Al}^2 \cdot C_{H_2O}^4 - k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}^2 \\ \frac{dC_{AlOOH}}{d\tau} &= k_{xp} \cdot C_{Al}^2 \cdot C_{H_2O}^4 \\ \frac{dC_{O_2}}{d\tau} &= 0,5 \cdot k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}^2 \\ \frac{dC_{H_2}}{d\tau} &= k_{xp} \cdot C_{Al}^2 \cdot C_{H_2O}^4 + k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}^2 \end{aligned} \right. \quad (10)$$

При выполнении расчетов не удалось получить обобщенные константы через уравнение Аррениуса, были найдены индивидуальные значения констант для заданных температур.

Результаты расчетов представлены на рис.2 а) изотерма 325 °С, б) изотерма 350 °С и в) изотерма 375°C.

Анализ изменения констант реакций представлен на рисунке 3. Из него видно, что только константа для разложения воды может быть описана уравнением Аррениуса, две другие константы нет. Мы считаем, что это связано с сильными изменениями константы диффузии в области близкой к критической.

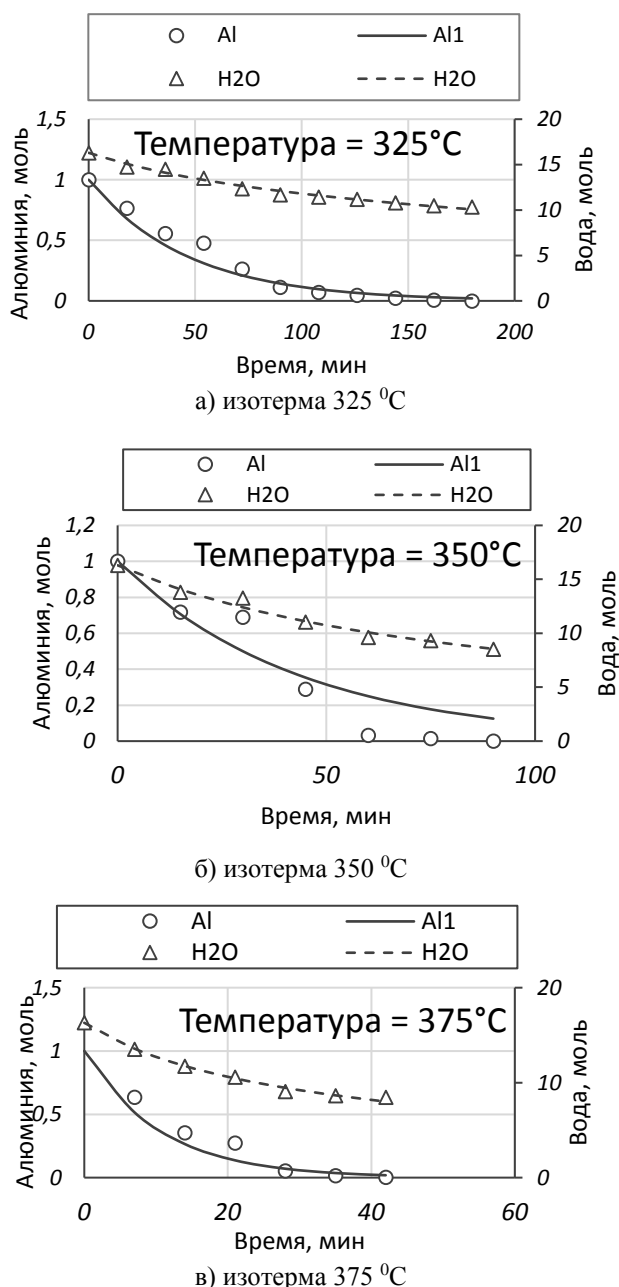


Рис. 2 – Расчеты по изменению концентраций реагентов для разных температур: а – 325°C; б – 350°C; в – 375°C

Fig. 2 – Calculations of reagent concentration changes for different temperatures: а – 325°C; б – 350°C; в – 375°C

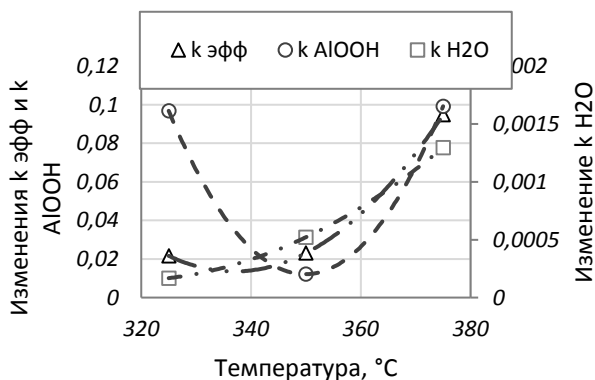


Рис. 3 – Анализ изменения констант реакций
Fig. 3 – Analysis of changes in reaction constants

Для улучшения решения задачи было принято решение заменить константу $k_{эфф}$ на ее полное описание, а для построения зависимости константы диффузии от температуры использовать степенную зависимость:

$$k_{эфф} = \frac{\beta}{k + \beta}; \quad \beta = T^{k_d} \quad (11)$$

Для остальных констант использовалось уравнение Аррениуса (1).

Система дифференциальных уравнений для описания такой схемы выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dC_{Al}}{d\tau} = -\frac{k_{Al} \cdot k_d}{(k_{Al} + k_d)} \cdot C_{Al} \\ \frac{dC_{Al}^*}{d\tau} = \frac{k_{Al} \cdot k_d}{(k_{Al} + k_d)} \cdot C_{Al} - 0,67 \cdot k_{xp} \cdot C_{Al}^* \cdot C_{H_2O}^4 \\ \frac{dC_{H_2O}}{d\tau} = -k_{xp} \cdot C_{Al}^* \cdot C_{H_2O}^4 - k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}^2 \\ \frac{dC_{AlOON}}{d\tau} = k_{xp} \cdot C_{Al}^* \cdot C_{H_2O}^4 \\ \frac{dC_{O_2}}{d\tau} = 0,5 \cdot k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}^2 \\ \frac{dC_{H_2}}{d\tau} = k_{xp} \cdot C_{Al}^* \cdot C_{H_2O}^4 + k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}^2 \end{cases} \quad (12)$$

В результате расчета подбирались предэкспоненты и энергии активации для трех реакций: преобразования алюминия в его активную форму, образование бемита, разложение воды.

Для оценки точности вычислений были выполнены расчеты интервальных погрешностей в 5%. По результатам расчетов были получены следующие отклонения параметров, которые представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Таблица расчетных данных по уравнению Аррениуса

Table 3 - Table of calculated data according to the Arrhenius equation

Реакция	A (kd)	E_a , Дж/моль
Преобразование алюминия	867,22 ± 21,68	29115,53 ± 67,55
Образование бемита	4,97 ± 0,124	9976,62 ± 67,55
Разложения воды	2192,6 ± 54,82	43927,82 ± 67,55
Константа диффузии	-6,958E-02 ± 4,32E-03	

Достоверность описания экспериментальных данных подтверждается критерием достоверности (критерий Пирсона R^2). Данные представлены в таблице 4.

Для визуального представления данных построен график экспериментальных и расчетных данных модели (рис. 4).

Как видно на рисунке 4, при всех температурах наблюдается монотонное уменьшение концентрации алюминия со временем, что соответствует его расходованию в реакции окисления.

Таблица 4 - Достоверность описания моделей для различных времен

Table 4 - Reliability of model descriptions for different times

Температура, °C	R2
325	0,9742
350	0,9055
375	0,9773
Среднее	0,9524

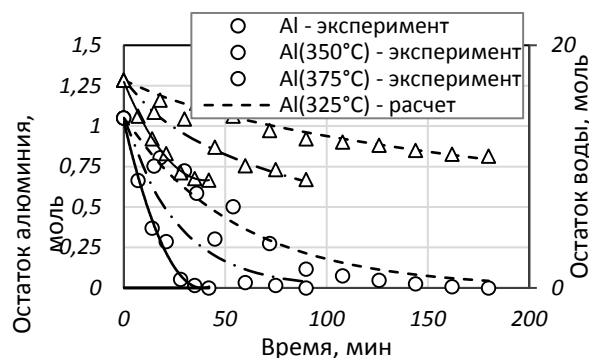


Рис. 4 – Сравнение экспериментальных и расчетных данных модели

Fig. 4 – Comparison of experimental and calculated model data

С повышением температуры скорость разложения алюминия увеличивается, что свидетельствует об ускорении реакции при более высоких температурах. Это наглядно видно при сравнении кривых при температурах 375 °C и 325 °C. Эксперимент по алюминию достаточно хорошо согласуется с расчетными данными, подтверждая адекватность модели. Для воды экспериментальные данные так же хорошо согласуются, что подтверждает гипотезу об участии воды как в реакции окисления алюминия, так и при ее разложении. При температуре 325 °C реакция протекает медленнее, и остаток алюминия уменьшается плавно. При 350 °C и 375 °C реакция ускоряется, и остаток алюминия снижается более резко. Это связано с увеличением скорости реакции и изменением свойств воды в суб- и сверхкритическом состоянии.

Из графика видно, что расчетные результаты достоверно описывают эксперимент, подтверждая хорошее соответствие между ними.

Выводы

В работе проведены исследования процесса окисления алюминия в среде суб- и сверхкритической воды на разных изотермах. Выполнены расчетные работы по описанию полученных экспериментальных данных и получены адекватные результаты их описания решением дифференциальных уравнений с использованием метода Рунге-Кутты-Мерсона. Найдены индивидуальные значения констант для заданных температур (325 °C, 350 °C, 375 °C). Найдены зависимости скоростей процессов от времени для диффузии и химических реакций. Эксперименты по

окислению алюминия достаточно хорошо согласуются с расчетными данными, подтверждая адекватность модели. Для воды экспериментальные данные так же хорошо согласуются, что подтверждает гипотезу об участии воды как в реакции окисления алюминия, так и при ее разложении. Расчеты интервальных погрешностей показывают отклонение не более 5%.

Благодарность

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан». Соглашение №112/2024-ПД.

Литература

1. I. I. Gilmutdinov, N. S. Sandugei, I. M. Gilmutdinov, I. V. Kuznetsova, H. E. Harlampidi, A. N. Sabirzyanov, *High Temperature*, **60**, 2, 177-181, (2022). DOI: 10.1134/s0018151x22020183.
2. Ю.Е. Горбатый, Г.В. Бондаренко, *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*, **2**, 2, 5-19, (2007).
3. А.С. Иванова, *Кинетика и катализ*, **53**, 4, 425-439, (2012).
4. М.Ю. Синев, О.В. Шаповалова, *Сверхкритические флюиды: Теория и Практика*, **15**, 3, 87-102, (2020).
5. M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, S.N. Torbin, G.P. Muravieva, *J. Supercrit. Fluids*, **46**, 3, 358-363, (2008).
6. А.А. Востриков, О.Н. Федяева, И.И. Фадеева, *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*, **5**, 1, 12-25, (2010).
7. А. В. Смирнов, Ю. Д. Ивакин, В. П. Тарасовский, В. В. Рыбальченко, А. А. Васин, А. А. Холодкова, С. В. Новиков, В. В. Столяров, *Станкоинструмент*, **2**, 2, 58-71, (2021).
8. Ю. Д. Ивакин, М. Н. Данчевская, О. Г. Овчинникова, Г. П. Муравьева, В. А. Крейсберг, *Сверхкритические флюиды: теория и практика*, **3**, 4, 11-34, (2008).
9. Ю. Д. Ивакин, М. Н. Данчевская, П. А. Янечко, and Г. П. Муравьева, *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, **41**, 2, 89-92, (2000).
10. М. Н. Данчевская, Ю. Д. Ивакин, Г. П. Панасюк, *ДАН СССР*, **219**, 6, 1403-1407, (1974).
11. М.Ю. Синев, *Журнал физической химии*, **95**, 3, 312-323, (2021).
12. Л. В. Кнауб, А. Е. Новиков, Ю. А. Шитов, *Вестник КрасГАУ*, **41**, 2, 19-24, (2010).
13. Е. А. Новиков, Л. В. Кнауб, *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева*, **22**, 1, 82-85, (2009).
14. Свид. о гос. регистрации программы для ЭВМ №2025619367 (2025).
15. Ю.В. Ерандаева, Е.С. Воробьев, Ф.И. Воробьева, *Вестник Казанского технологического университета*, **11**, 88-91, (2011).

References

1. I. I. Gilmutdinov, N. S. Sandugey, I. M. Gilmutdinov, I. V. Kuznetsova, H. E. Kharlamidi, A. N. Sabirzyanov, *High*

- Temperature*, **60**, 2, 177-181, (2022). DOI: 10.1134/s0018151x22020183.
2. Yu. E. Gorbaty, G. V. Bondarenko, *Supercritical Fluids: Theory and Practice*, **2**, 2, 5-19, (2007).
3. A.S. Ivanova, *Kinetics and Catalysis*, **53**, 4, 425-439, (2012).
4. M.Yu. Sinev, O.V. Shapovalova, *Supercritical Fluids: Theory and Practice*, **15**, 3, 87-102, (2020).
5. M.N. Danchevskaya, Yu.D. Ivakin, S.N. Torbin, G.P. Muravyova, *J. Supercrit. Fluids*, **46**, 3, 358-363, (2008).
6. A.A. Vostrikov, O.N. Fedyayeva, I.I. Fadeeva, *Supercritical Fluids: Theory and Practice*, **5**, 1, 12-25, (2010).
7. A.V. Smirnov, Yu.D. Ivakine, V.P. Tarasovsky, V.V. Rybachenko, A.A. Vasin, A.A. Kholodkova, S.V. Novikov, V.V. Stolyarov, *Machine Tool*, **2**, 2, 58–71, (2021).
8. Yu. D. Ivakin, M. N. Danchevskaya, O. G. Ovchinnikova, G. P. Muravyova, V. A. Kreisberg, *Supercritical Fluids: Theory and Practice*, **3**, 4, 11–34, (2008).
9. Yu. D. Ivakin, M. N. Danchevskaya, P. A. Yanechko, and G. P. Muravyova, *Bulletin of Moscow University. Series 2: Chemistry*, **41**, 2, 89–92, (2000).
10. M. N. Danchevskaya, Yu. D. Ivakin, G. P. Panasyuk, *DAN USSR*, **219**, 6, 1403–1407, (1974).
11. M.Yu. Sinev, *Journal of Physical Chemistry*, 95, 3, 312-323, (2021).
12. L.V. Knau, A.E. Novikov, Yu.A. Shitov, *Bulletin of KrasGAU*, 41, 2, 19-24, (2010).
13. E.A. Novikov, L.V. Knau, *Bulletin of the Siberian State Aerospace University named after Academician M.F. Reshetnev*, **22**, 1, 82-85, (2009).
14. Certificate of state registration of computer program No. 2025619367 (2025).
15. Yu. V. Erandaeva, E. S. Vorobyov, F. I. Vorobyova, *Herald of Kazan Technological University*, 11, 88-91, (2011).

© **И. И. Гильмутдинов** – к.т.н., доцент каф. Теоретических основ теплотехники (ТОТ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ilnur1988@inbox.ru; **Е. С. Воробьев** – к.х.н., доцент каф. Оборудование химических заводов, КНИТУ; **А. С. Захаров** – аспирант, КНИТУ; **З. Р. Баширова** – студент, КНИТУ; **А. Н. Сабирзянов** – д.т.н., профессор кафедры ТОТ, КНИТУ.

© **I. I. Gil'mutdinov** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Theoretical Foundations of Thermal Engineering (TFTE), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, ilnur1988@inbox.ru ; **E. S. Vorob'ev** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Department of Chemical Plant Equipment, KNRTU; **A. S. Zakharov** – PhD-student, KNRTU; **Z. R. Bashirova** – Student, KNRTU; **A. N. Sabirzyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the TFTE department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 30.09.25.
 Дата принятия рукописи в печать – 10.10.25.