

А. У. Аетов

ОКИСЛЕНИЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО ВОДНОГО СТОКА ПАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ» В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

Ключевые слова: молибденсодержащий водный сток, сверхкритическое флюидное состояние, окисление, молибден, химическое потребление кислорода.

В сточных водах, образующихся в результате многотоннажного промышленного процесса эпексидирования пропилена на ПАО «Нижнекамскнефтехим», наблюдается накопление молибдена в форме различных солей, наряду с органическими соединениями. Во время реакции эпексидирования пропилена происходит разрушение каталитического молибденового комплекса, который получает путем химического растворения металлического молибдена в смеси этилового спирта и гидропероксида этилбензола. Этот комплекс используется в качестве катализатора для производства оксида пропилена и выводится в промышленные сточные воды, в основном в виде молибдата натрия. Экономические потери усугубляются возникшими экологическими проблемами, что связано, прежде всего, с нехваткой эффективных и рентабельных методов выделения молибденовых солей из отмывной воды. В данной работе представлены результаты испытаний процесса окисления промышленных сточных вод, образующихся в результате эпексидирования пропилена, который проводился в условиях сверхкритической флюидной среды. Исследования осуществлялись как на установках периодического действия, где в качестве окислителя использовалась перекись водорода, так и на установках непрерывного действия с воздухом, при температурах от 673 до 723 К и давлениях от 22 до 40 МПа с индукционным нагревом. Выявлены закономерности, показывающие, как эффективность окисления сточных вод зависит от термодинамических параметров реакции и физико-химических характеристик окислителя. Кроме того, был определен элементный состав твердого остатка, что открывает новые перспективы для дальнейших исследований и практического применения полученных данных. Определены закономерности, отражающие изменения в эффективности окисления водного стока в зависимости от условий процесса и физико-химических характеристик использованного окислителя. В образцах неорганического остатка было зафиксировано наличие молибдена, который представляет собой целевой продукт для дальнейшего извлечения.

А. U. Aetov

OXIDATION OF MOLYBDENUM-CONTAINING WATER EFFLUENT OF PJSC NIZHNEKAMSKNEFTEKHIM IN SUPERCRITICAL FLUID CONDITIONS OF THE REACTION MIXTURE

Keywords: molybdenum-containing water effluent, supercritical fluid state, oxidation, molybdenum, chemical oxygen demand.

In wastewater generated as a result of multi-tonnage industrial process of propylene epoxidation at PJSC Nizhnekamskneftekhim, accumulation of molybdenum in the form of various salts along with organic compounds is observed. During the reaction of propylene epoxidation, the catalytic molybdenum complex, which is obtained by chemical dissolution of metallic molybdenum in a mixture of ethyl alcohol and ethylbenzene hydroperoxide, is destroyed. This complex is used as a catalyst for the production of propylene oxide and is discharged into industrial wastewater, mainly in the form of sodium molybdate. Economic losses are aggravated by the environmental problems that have arisen, which is associated, first of all, with a lack of effective and cost-effective methods for isolating molybdenum salts from wash water. This paper presents the results of testing the oxidation process of industrial wastewater generated as a result of propylene epoxidation, which was carried out under conditions of a supercritical fluid medium. The studies were carried out both on batch-type plants, where hydrogen peroxide was used as an oxidizer, and on continuous-type plants with air, at temperatures from 673 to 723 K and pressures from 22 to 40 MPa with induction heating. Regularities were revealed, showing how the efficiency of wastewater oxidation depends on the thermodynamic parameters of the reaction and the physicochemical characteristics of the oxidizer. In addition, the elemental composition of the solid residue was determined, which opens up new prospects for further research and practical application of the data obtained. Regularities were determined, reflecting changes in the efficiency of water runoff oxidation depending on the process conditions and the physicochemical characteristics of the oxidizer used. The presence of molybdenum, which is a target product for further extraction, was recorded in the samples of the inorganic residue.

Введение

Значение химической и нефтехимической промышленности в современном мире исключительно велико. С увеличением объемов производства, с которыми мы все сталкиваемся, также наблюдается рост объемов токсичных выбросов и сточных вод, которые создают высокую нагрузку на окружающую среду. Это приводит к нерациональному использованию природных

ресурсов и усугубляет реальные экологические проблемы.

Современные методы очистки сточных вод (механическая, биологическая, физико-химическая и другие) не всегда демонстрируют высокую эффективность в устранении органических загрязнений. Таким образом, поиск и развитие новых способов утилизации органических стоков представляет собой актуальную научно-техническую задачу.

Процессы окисления, проводимые в водной среде при сверхкритических флюидных условиях (СКВО), являются продвинутыми и экологически чистыми методами переработки как промышленных, так и бытовых отходов. Эти технологии демонстрируют высокую степень эффективности, обеспечивая значительное снижение вредных воздействий на окружающую среду и способствуя более устойчивой утилизации отходов [1-7]. В условиях сверхкритического состояния вода [3, 8-11] выступает в роли уникального растворителя, характеристики которого сильно зависят от параметров состояния, что способствует интенсивному тепло- и массообмену и обеспечивает высокие скорости реакций, таких как окисление. Процессы окисления органических соединений в сверхкритической водной среде приводят к образованию углекислого газа и воды [12].

Основную часть отходов, образуемых в химической промышленности, составляют водные растворы как органических, так и неорганических соединений, содержащие важные компоненты, которые претерпевают разные виды трансформаций в процессе переработки, очистки и утилизации. Например, в сточных водах многотоннажного производства эпоксициклопропанов на ПАО «Нижнекамскнефтехим» наряду с органическими соединениями накапливается молибден в виде различных солей. В ходе реакции эпоксициклопропанов каталитический молибденовый комплекс, получаемый химическим растворением порошка металлического молибдена в смеси этилового спирта и гидропероксида этилбензола [13], используется для производства оксида пропилена, разрушаясь при этом и выходясь вместе с продуктами реакции в промышленные сточные воды, в основном в виде молибдата натрия.

В дальнейшем эти отходы подвергаются исключительно термическому уничтожению, что приводит к утрате ценных молибденовых солей, которые рассеиваются с дымовыми газами и остаются в расплаве. Экономические потери усугубляются экологическими проблемами, возникающими из-за недостатка эффективных и экономически обоснованных методов извлечения молибденовых солей из отмытых вод.

В работах [14-17] рассмотрены некоторые техники удаления молибдена из щелочных отходов, однако данные методы пока не нашли применения на практике и щелочные остатки в настоящее время лишь утилизируются термически в печах [14]. Следовательно, задача извлечения дорогостоящих катализаторов из промышленных сточных вод очевидно требует внимания и срочного решения.

Экспериментальная часть

Исследование процесса окисления молибденсодержащего водного стока эпоксициклопропанов на ПАО «Нижнекамскнефтехим» проведено на установках периодического и проточного. Процессы в сверхкритической флюидной (СКФ) среде

проводились при температурах от 673 до 873 К и давлениях в диапазоне 22-40 МПа. Окисление 5% водного стока осуществлялось на установке проточного типа, в то время как 20% обработанных стоков обрабатывались на периодической установке. Схемы установок и их описание подробно изложены в работах [18-20].

В качестве окислителя использованы пероксид водорода и кислород воздуха. Выбор воздуха в качестве окислителя обусловлен более низкой его стоимостью в сопоставлении со стоимостью пероксида водорода, нитратов аммония или щелочных металлов [20, 21].

Состав промышленного сточного раствора, обладающего непрозрачной эмульсионной структурой и характерным резким запахом, был проанализирован с использованием рентгенофлуоресцентного и хроматографического методов (см. табл. 1).

Таблица 1 – Состав промышленного водного стока

Table 1 – Composition of industrial water runoff

Показатели	Метод	Значение
Молибден (Mo)	Рентгенофлуоресцентный	0,2 % масс.*
Этилбензол (C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃)	Хроматографический	2,5 % масс.
Ацетофенон (АЦФ) (CH ₃ COC ₆ H ₅)	Хроматографический	1 % масс.
Метилфенилкарбинол (C ₆ H ₅ CH(OH)CH ₃)	Хроматографический	6,5 % масс.
Фенол (C ₆ H ₅ OH)	Хроматографический	2,5 % масс.
Пропиленгликоль (C ₃ H ₈ O ₂)	Хроматографический	12 % масс.
Прочее	Хроматографический	35,3 % масс.
Вода (H ₂ O)	Метод Фишера	40 % масс.

* - концентрация пересчитана на чистый металл

Одним из ключевых показателей, позволяющих оценить эффективность окисления, в частности, водных сточных вод, является химическое потребление кислорода (ХПК). Этот параметр служит важным индикатором степени загрязненности сточной воды. ХПК представляет собой отношение объема окислителя, необходимого для полностью окисления водного стока, к объему самого сточного раствора.

Для анализа ХПК был использован фотометрический анализатор "Эксперт-003-ХПК" с термореактором, рассчитанным на 26 образцов, в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52708-2007. Погрешность в измерениях ХПК составляет 5%.

Исходный уровень ХПК сточных вод ПАО «Нижнекамскнефтехим» составляет примерно 660 г О₂/л. Для 20% водного стока этот показатель составляет около 190 г О₂/л, а для 5% водного стока — примерно 67,2 г О₂/л.

Эффективность окисления рассчитывается по следующей формуле:

Эффективность окисления определяется по формуле:

$$X = 1 - \frac{ХПК_{\kappa}}{ХПК_{\mu}} \quad (1)$$

где $ХПК_{\mu}$ — химическое потребление кислорода для исходного сточного раствора, г O_2 /л; $ХПК_{\kappa}$ — химическое потребление кислорода для окисленного водного стока, г O_2 /л. Избыточное количество использованного кислорода определяется по следующему уравнению [22]:

$$O_2(\%) = \frac{[O_2]_a}{[O_2]_s} \times 100 \quad (2)$$

где $[O_2]_a$ — фактическая концентрация кислорода от полного разрушения перекиси водорода, подаваемого в реактор, ммоль/л; $[O_2]_s$ — стехиометрическая концентрация кислорода на основе ХПК сточной воды, ммоль/л. Избыток кислорода в проточном режиме составил по данным расчета от 100% до 400%, в периодическом $\approx 200\%$.

Время реакции пребывания в проточном режиме (τ) определяется уравнением (3) [23]:

$$\tau = \frac{V}{Q_1 + Q_2} * \frac{V_0}{V_r} * 60 \quad (3)$$

где V — объем реактора, измеряемый в литрах; V_0 и V_r — удельные объемы исходного сточного раствора при комнатной температуре и атмосферном давлении, а также в условиях реакции соответственно (m^3/kg); $Q_1 = 90$ мл/мин — скорость подачи 5% исходного сточного раствора; Q_2 — скорость подачи воздуха, равная 51,1 л/мин.

Объем реактора, применяемого в эксперименте, равен 1010 мл. По данным измерений плотности, удельный объем исходного сточного раствора был установлен на уровне $0,84 m^3/kg$. Значение V_r было вычислено с использованием расчетных методов. Время пребывания при параметрах $T=873$ К и $P=29$ МПа составило порядка 240 сек.

Продукт реакции и неорганический остаток с целевой компонентой молибденом по завершении процесса окисления водного стока извлекаются из проточного реактора и анализируются на рентгеновском спектрометре СУР-02 «Реном ФВ» и на масс-спектрометре NexION 300D.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования процесса окисления 5% и 20% водных стоков на установках периодического и проточного типа приведены на рис. 1-4. На установке периодического типа окислителем являлся 30% пероксид водорода, на установке проточного типа в качестве окислителя использован кислород, содержащийся в воздухе.

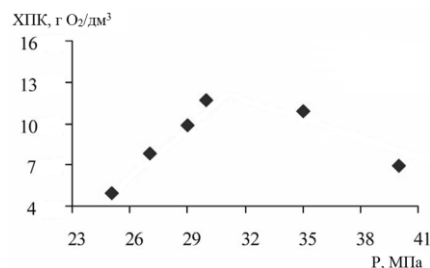


Рис. 1 – Зависимость ХПК продукта реакции окисления 20% водного стока пероксидом водорода в зависимости от давления, осуществленного при температуре $T=663$ К (периодический режим)

Fig. 1 – Dependence of Chemical Oxygen Demand (COD) of the reaction product of oxidation of 20% aqueous effluent by hydrogen peroxide as a function of pressure, carried out at temperature $T=663$ K (batch mode)

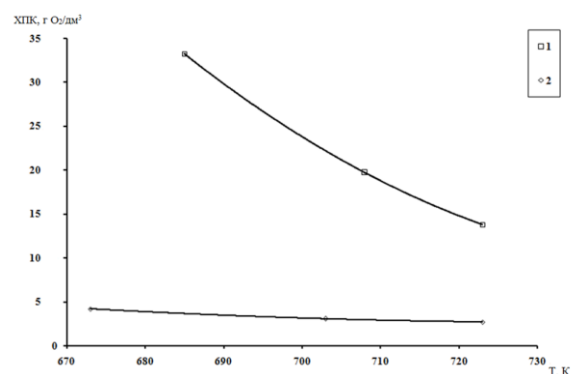


Рис. 2 – Зависимость ХПК продукта реакции окисления водного стока от температуры процесса: 1 – 20% сток, $P=32$ МПа (периодический режим); 2 – 5% сток, $P=29$ МПа (проточный режим)

Fig. 2 – Dependence of COD of the reaction product of oxidation of water effluent on the process temperature: 1 – 20% effluent, $P=32$ MPa (batch mode); 2 – 5% effluent, $P=29$ MPa (flow mode)

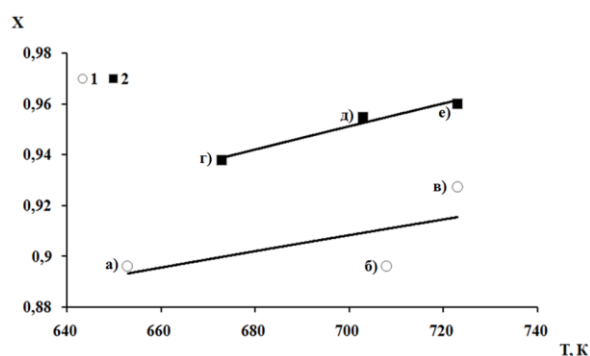


Рис. 3 – Эффективность окисления промышленного водного стока: 1 – на периодической установке: а, б, в – $P=32$ МПа; 2 – на проточной установке: д, е, ф – $P=29$ МПа

Fig. 3 – Efficiency of industrial water effluent oxidation: 1 – at the batch plant: а, б, в – $P=32$ MPa; 2 – on flowing installation: д, е, ф – $P=29$ MPa

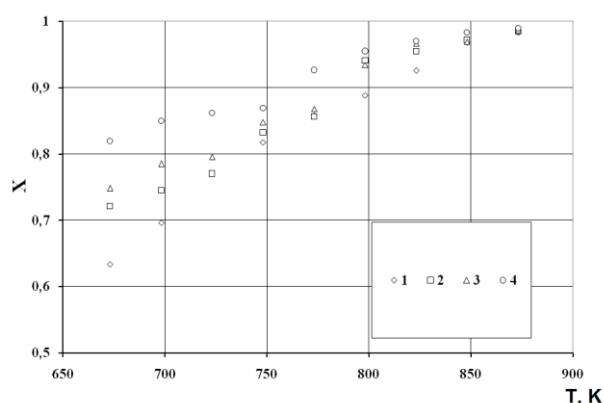


Рис. 4 – Эффективность окисления в проточном режиме 5% стока в зависимости от температуры и избытка кислорода при P=22,5 МПа: 1 – избыток кислорода 100%; 2 – избыток кислорода 200%; 3 – избыток кислорода 300%; 4 – избыток кислорода 400%

Fig. 4 – Oxidation efficiency in the flow mode of 5% effluent depending on temperature and oxygen excess at P=22.5 MPa: 1 - oxygen excess 100%; 2 - oxygen excess 200%; 3 - oxygen excess 300%; 4 - oxygen excess 400%

Как иллюстрируют графики, общее увеличение давления и температуры positively влияет на эффективность окисления сточных вод, однако полного окисления достичь не удастся. Одним из ключевых факторов, способствующих затруднениям окислительного процесса, является присутствие ароматических углеводородов в отходах.

Значительное содержание этих соединений препятствует полному окислению, так как в ходе реакции образуются смолистые вещества, что связано с доминированием радикальных реакций между ароматическими компонентами [11].

Увеличение давления приводит к ускорению этих радикальных процессов, что, в итоге, замедляет общий процесс окисления. Для достижения полного окисления ароматических соединений требуется либо существенно повысить температуру, либо снизить концентрацию ароматических углеводородов в сточных водах.

Степень эффективности окисления продуктов реакции СКВО при переходе на воздух в качестве окислителя оказалась ниже (см. рис. 3, 4), однако благодаря повышению температуры реакции и избытку кислорода (рис. 4) удалось достичь почти 0,99 эффективности окисления.

На рисунке 5 представлены спектры исходного отхода, а также 20% водного растворенного отхода с окислителем в соотношении 1:1 и дистиллированной воды, использованной в качестве эталона. Химическое потребление кислорода (ХПК) 20% водного отхода в соотношении с окислителем 1:5 составило 1,8 г О₂/дм³ [13].

В спектре исходного отхода помимо спектра воды с характерными частотами ОН групп (3490-3250, 1640 и 700 см⁻¹) присутствуют спектры функциональных групп органических соединений: СН и ОН (3300-2700 см⁻¹), ароматических колец

(частотный диапазон 1440-1600 см⁻¹), С-Н в области 1000-650 см⁻¹).

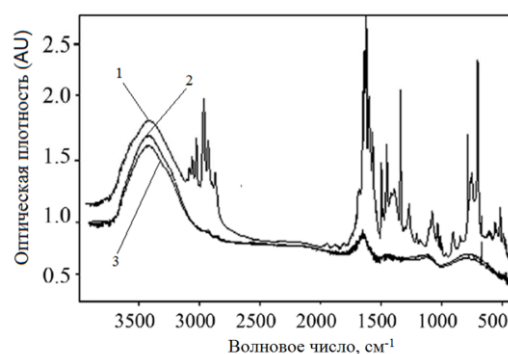


Рис. 5 - ИК спектры: 1 – исходного отхода, 2 – разбавленного до 20% отхода в соотношении с окислителем 1:1, 3 – дистиллированной воды (эталон)

Fig. 5 – IR spectra: 1 - of the initial waste, 2 - of the waste diluted to 20% in the ratio with oxidizer 1:1, 3 - of distilled water (reference)

Результаты анализа сухого осадка показали (таблица 2), что в 20% водном стоке содержание молибдена в чистом виде и в виде оксидов и солей составляет 24,8%, что на порядок выше содержания молибдена в 5% водном стоке (2,99%). Это связано с большим разбавлением (5 %) промышленного стока по сравнению с 20% консистенцией.

Выполнены исследования, направленные на извлечение ценных металлов из неорганического остатка, образующегося в процессе СКВО, с использованием высокочастотной индукционной плазмы [24]. Элементный состав порошка, подвергнутого воздействию плазмы, был проанализирован с помощью рентгенофлуоресцентного метода на универсальном рентгеновском спектрометре СУР-02 «Реном ФВ».

Таблица 2 - Массовые доли компонентов сухого остатка

Table 2 - Mass fractions of dry residue components

Компонент	Содержание металлов в чистом виде и в виде оксидов и солей	Содержание металлов в чистом виде
	20% сток	5% сток
Cr, %	3,7	2,0
Mn, %	0,6	0,1
Ni, %	3,2	0,6
Cu, %	6,0	0,5
Zn, %	0,9	18,7
Mo, %	24,8	2,9
Fe, %	52,5	6,7
Al, %	-	0,7
Ca, %	6,3	-
Прочее, %	1,9	67,4

Результаты показали, что содержание молибдена в образце увеличилось в 1,7 раза, достигнув 42,8%. В ходе эксперимента также обнаружено, что при обработке плазмой значительно возрастает

концентрация цинка и молибдена, в то время как уровни марганца, хрома, никеля и железа уменьшаются.

Состав неорганических соединений в продукте реакции, полученном в проточной установке с использованием кислорода в качестве окислителя, был проанализирован на масс-спектрометре NexION 300D. В итоге было установлено, что содержание молибдена в образце составило 11,98 мг/дм³, что является в 253 раза меньшим величиной по сравнению с исходным 100% концентрированным стоком, где уровень молибдена достигал 3026 мг/дм³.

Заключение

В ходе проведенного исследования анализировался процесс окисления молибденосодержащих водных стоков с использованием сверхкритической водной окисляемости (СКВО) при температурах от 673 до 873 К и давлении в диапазоне 22-40 МПа. В качестве окислителей использовались 30% перекись водорода и воздух. Эксперименты проводились как на установках периодического, так и проточного типов.

Полученные данные продемонстрировали значительное снижение химического потребления кислорода (ХПК) в продуктах реакции по сравнению с исходными показателями водного стока. Достигнуть полного окисления сточных вод до уровня, соответствующего стандартам технической воды (~1 гО₂/дм³), возможно путем увеличения температуры и применения избытка кислорода. Также были выявлены закономерности в изменении эффективности окисления сточных вод в зависимости от условий проведения процесса и физико-химической природы окислителя. В полученных образцах неорганического остатка обнаружено наличие молибдена, который будет служить целевым продуктом для дальнейшего извлечения.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках гранта РНФ (проект № 22-19-00117).

Литература

1. F. Cansell, S. Rey, P. Beslin. *Revue de L'Institut Francais du Petrole*, **53**, 1, 71-95 (1998).
2. A. U. Aetov, S. V. Mazanov, A. R. Gabitova, et al. *J. of Engin. & Appl. Sci.* **14**, 1, 265-269 (2019).
3. S. V. Mazanov, A. U. Aetov, R. A. Usmanov, et al. *Russ. J. of Phys. Chem. B.* **13**, 7, 1131-1134 (2019).
4. J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, H. Schmieder. *High Press. Res.: An Intern. J.* **20**, 537-547 (2001).
5. Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, R.R. Nakipov, et al. *J. of Molec. Liq.* **307**, 1-9 (2020).
6. А.У. Аетов, Р.А. Усманов, С.В. Мазанов, Ф.М. Гумеров. *Цветные металлы*. **7**, 68-73 (2020).
7. N. Akiya, Ph.E. Savage. *Water. Chem. Rev.* **102**, 2725-2750 (2002).
8. А.А.Галкин, В.В. Лунин. *Успехи химии*. **74**, 11, 24-40 (2005).

9. A.R. Katritzky, D.A. Nichols, M. Siskin, et al. *Chem. Rev.* **101**, 4, 837-892 (2001).
10. F. Gumerov, R. Kayumov, R. Usmanov, et al. *J. of Anal. Chem.* **3**, 950-957 (2012).
11. O. N. Fedyaeva, A. A. Vostrikov. *Russ. J. of Phys. Chem.* **6**, 7, 844-848 (2012).
12. T. B. Thomason, M. Modell. *Hazardous Waste.* **1**, 4, 453-460 (1984).
13. Л. П. Карпенко, Б. Р. Серебряков, Р. Е. Галантерик, А. Г. Коновальчуков, В. Г. Качаров. *Ж. прикладной химии*. **8**, 1706-1709 (1975).
14. А.У. Аетов, Ю.Д. Мельник, Н.С. Гаврилов. *Вестн. технолог. универ.* **26**, 4, 24-28 (2023).
15. А.У. Аетов, Ю.Д. Мельник, Н.С. Гаврилов. *Вестн. технолог. универ.* **26**, 4, 33-37 (2023).
16. Пат. РФ №2268885 (2006).
17. Пат. США №543965 (1982).
18. А.У. Аетов, С.В. Мазанов, Р.А. Усманов, Р.Р. Габитов, М.С. Курбангалеев. *Вестн. технолог. универ.* **19**, 20, 34-37 (2016).
19. S.V. Mazanov, Q.M. Phan, A.U. Aetov, et al. *J. Symmetry.* **15**, 2, 1-23 (2023).
20. С.В. Мазанов, К.М. Фан, А.У. Аетов, и др. *Экология и промышленность России*. **4**, 10-16 (2023).
21. Р.А. Каюмов, А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, VI Научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии», 2011. С. 225-226.
22. F.-M. Jin, A. Kishita, T. Moriya, H. Enomoto. *J. Supercrit. Fluids.* **19**, 251-262 (2001).
23. Y.M. Gong, S.Z. Wang, X.Y. Tang, D.H. Xu, H.H. Ma. *Environm. Techn.* **35**, 7, 907-916 (2014).
24. А.В. Тарасова, А.О. Соловьёва, М.И. Хафизов, О.А. Лоншаков, А.У. Аетов. *Вестн. технолог. универ.* **22**, 9, 37-40 (2019).

References

1. F. Cansell, S. Rey, P. Beslin. *Revue de L'Institut Francais du Petrole*, **53**, 1, 71-95 (1998).
2. A. U. Aetov, S. V. Mazanov, A. R. Gabitova, et al. *J. of Eng. & Appl. Sci.* **14**, 1, 265-269 (2019).
3. S. V. Mazanov, A. U. Aetov, R. A. Usmanov, et al. *Russ. J. of Phys. Chem. B.* **13**, 7, 1131-1134 (2019).
4. J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, H. Schmieder. *High Press. Res.: An Intern. J.* **20**, 537-547 (2001).
5. Z.I. Zaripov, A.U. Aetov, R.R. Nakipov, et al. *J. of Molec. Liq.* **307**, 1-9 (2020).
6. A.U. Aetov, R.A. Usmanov, S.V. Mazanov, F.M. Gumerov. *Non-ferrous metals.* **7**, 68-73 (2020).
7. N. Akiya, Ph.E. Savage. *Water. Chem. Rev.* **102**, 2725-2750 (2002).
8. A.A.Galkin, V.V. Lunin. *Chemistry progress.* **74**, 11, 24-40 (2005).
9. A.R. Katritzky, D.A. Nichols, M. Siskin, et al. *Chem. Rev.* **101**, 4, 837-892 (2001).
10. F. Gumerov, R. Kayumov, R. Usmanov, et al. *J. of Anal. Chem.* **3**, 950-957 (2012).
11. O. N. Fedyaeva, A. A. Vostrikov. *Russ. J. of Phys. Chem.* **6**, 7, 844-848 (2012).
12. T. B. Thomason, M. Modell. *Hazardous Waste.* **1**, 4, 453-460 (1984).
13. L. P. Karpenko, B. R. Serebryakov, R. E. Galanterik, A. G. Konovalchukov, V. G. Kacharov. *J. of Applied Chemistry.* **8**, 1706-1709 (1975).
14. A .U. Aetov, Yu.D. Melnik, N.S. Gavrilo, *Herald of Tewchnological University*, **26**, 4, 24-28 (2023).
15. A.U. Aetov, Yu.D. Melnik, N. S. Gavrilo. *Herald of Tewchnological University.* **26**, 4, 33-37 (2023).
16. Pat. RF No. 2268885 (2006).

17. Pat. USA No. 543965 (1982).
18. A.U. Aetov, S.V. Mazanov, R.A. Usmanov, R.R. Gabitov, M.S. Kurbangaleev. *Herald of Technological University*, **19**, 20, 34-37 (2016).
19. S.V. Mazanov, Q.M. Phan, A.U. Aetov, et al. *J. Symmetry*. **15**, 2, 1-23 (2023).
20. S.V. Mazanov, K.M. Fan, A.W. Aetov, etc. *Ecology and industry of Russia*. **4**, 10-16 (2023).
21. R.A. Kayumov, A.T. Galimova, A.A. Sagdeev, F.M. Gumerov, *VI Scientific and Practical Conference "Supercritical Fluids: Fundamental Principles, Technologies"*, 2011. P. 225-226.
22. F.-M. Jin, A. Kishita, T. Moriya, H. Enomoto. *J. Supercrit. Fluids*. **19**, 251–262 (2001).
23. Y. M. Gong, S. Z. Wang, X. Y. Tang, D. H. Xu, H. H. Ma. *Environm. Techn.* **35**, 7, 907–916 (2014).
24. A. V. Tarasova, A.O. Solovieva, M.I. Khafizov, O.A. Lonschakov, A.U. Aetov. *Herald of Technological University*. **22**, 9, 37-40 (2019).

© **А. У. Аетов** – ассистент кафедры Теоретических основ теплотехники, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, aetovalmaz@mail.ru.

© **A. U. Aetov** – Assistant, Department of Theoretical Foundations of Heat Engineering, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, aetovalmaz@mail.ru.