



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
(технический университет)»  
(СПбГТИ(ТУ))

Московский пр., д. 24-26/49 лит. А, г. Санкт-Петербург, 190013,  
телефон/факс: (812) 494-92-03, общий отдел: (812) 494-92-45,  
e-mail: office@spbti.

№ \_\_\_\_\_

## УТВЕРЖДАЮ

Ректор федерального  
государственного бюджетного  
образовательного учреждения  
высшего образования «Санкт-  
Петербургский государственный  
технологический институт  
(технический университет)»,  
д.т.н., доцент

Шевчик А.П.  
«29» \_\_\_\_\_ 2025 г.  
М.П.



## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Горбачевой Александры Андреевны  
на тему: «Физико-химические параметры адсорбционных слоев олеата натрия и  
этоксилированных эфиров фосфорной кислоты», представленной  
на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 1.4.4. Физическая химия

### 1. Актуальность темы диссертации

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-149 от 02.06.25<sup>1</sup>  
АУ УС

Актуальность диссертационного исследования обусловлена необходимостью совершенствования реагентных режимов флотационного обогащения апатитовых руд в условиях истощения запасов богатых месторождений и увеличения доли труднообогатимого сырья с низким содержанием  $P_2O_5$ . Полученные термодинамические данные образования поверхностных слоев и смешанных мицелл бинарных смесей анионоактивных ПАВ позволяют научно обосновать выбор эффективных реагентных композиций, сократив объемы эмпирических испытаний.

## **2. Научная новизна диссертации**

Диссертационное исследование Горбачевой А.А. посвящено изучению термодинамических параметров адсорбционных слоев олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты, что имеет высокую научную и практическую значимость. Основное достоинство работы заключается в установлении закономерностей образования адсорбционных слоев и мицелл анионоактивных ПАВ с различными функциональными группами, что позволяет обосновывать возникновение синергизма между олеатом натрия и этоксилированными эфирами фосфорной кислоты.

Автором экспериментально установлено влияние степени этоксилирования углеводородного радикала фосфорорганических ПАВ на формирование адсорбционного слоя и образование мицелл. Выявлена зависимость между линейным размером мицеллы ПАВ и показателями эффективности извлечения апатита, что открывает новые перспективы для разработки эффективных поверхностно-активных собирателей и оптимизированных составов реагентов для флотации фосфатных руд. Результаты, полученные в диссертационной работе, развивают понимание фундаментальных принципов, лежащих в основе адсорбции и мицеллообразования анионных ПАВ.

## **3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций**

Степень обоснованности и достоверности полученных результатов подтверждается значительным объемом экспериментальных данных и детальным изучением отечественной и зарубежной научно-технической литературы. В диссертации использованы современные методы исследований: тензиометрия, рентгенофлуоресцентная и инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, турбидиметрия, рН-метрия и кондуктометрия.

## **4. Научные результаты, их ценность**

Результаты диссертационного исследования, представленные автором, вносят значимый вклад в развитие научных представлений в области химии поверхностных явлений. В рамках данного исследования впервые автором установлены

термодинамические параметры адсорбции и мицеллообразования бинарных систем на основе олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты. Важным результатом работы является количественное определение термодинамических параметров процесса образования смешанных мицелл. Полученные значения энергии Гиббса мицеллообразования и энтропии имеют фундаментальное значение для понимания механизмов самоорганизации анионных ПАВ в водных растворах.

Особого внимания заслуживает установленная автором корреляция между степенью этоксилирования фосфорорганических ПАВ и параметрами их поверхностной активности. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о преобладающей роли энтропийного фактора в процессах адсорбции и мицеллообразования исследуемых соединений.

Следует отметить практическую значимость выявленных закономерностей для флотационного обогащения фосфатного сырья. Установленные автором критерии выбора реагентных композиций позволяют перейти от эмпирического подбора к научно-обоснованному прогнозированию эффективности флотационных процессов.

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 8 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в журналах из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях – в изданиях, входящих в международные базы данных и систему цитирования Scopus; получен 1 патент.

## **5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации**

Физико-химический подход, основанный на анализе термодинамических характеристик формирования адсорбционных слоев и смешанных мицелл, позволяет обосновать синергетическое взаимодействие между олеатом натрия и этоксилатами фосфорной кислоты, обладающими одинаковым зарядом функциональных групп.

Использование термодинамической модели адсорбционных равновесий позволяет устанавливать взаимосвязь между природой реагентов, величинами поверхностного натяжения, критической концентрацией мицеллообразования, что определяет ключевые физико-химические характеристики и структуру системы, а также влияние внешних факторов на равновесие.

Применение полученных результатов позволяет значительно повысить показатели извлечения апатитового концентрата и уменьшить материальные затраты на флотацию, что актуально в условиях истощения запасов высококачественного фосфатного сырья и роста потребности в фосфорных удобрениях.

## 6. Рекомендации по использованию результатов работы

Результаты диссертационной работы могут быть использованы во флотационном методе обогащения фосфатов для выбора эффективной собирательной смеси без проведения эмпирических исследований и внедрены на предприятиях группы «ФосАгро», ООО «ЕвроХим», ОАО «Акрон».

## 7. Замечания и вопросы по работе

1. На стр.10 автореферата автор пишет, что "С увеличением температуры понижается поверхностное натяжение, так как растет давление насыщенного пара, что ведет к увеличению концентраций молекул в газовой фазе и уменьшению нескомпенсированных сил на поверхности раздела фаз, ". Сам факт общеизвестен, т.к. тепловое Броуновское движение, усиливающееся с ростом температуры, размывает структуру поверхностного слоя, однако сама взаимосвязь между поверхностным натяжением и давлением насыщенного пара представляется несколько надуманной или, во всяком случае, недостаточно обоснованной. Не проще воспользоваться, например, известной проверенной эмпирической формулой Этвеша о температурной зависимости поверхностного натяжения на границе жидкость-пар, в которой  $\sigma$  пропорциональна  $(T^{(cr)}-T)^{6/5}$ ,  $T^{(cr)}$  – критическая температура равновесия жидкость-пар.
2. На стр.11 автор утверждает, что "Площадь поперечного сечения ПАВ в поверхностном слое -  $S_m$ , определяется строением функционально группы и ее полярностью" (что несомненно), далее: "С ростом температуры наблюдается кажущееся ее увеличение...вследствие теплового движения молекул воды и ПАВ". И снова, не вполне понятно и обоснованно, как увеличение скорости теплового движения молекул (несомненный факт) приводит к увеличению  $S_m$ . Согласно известному уравнению Дебая, часть молярная поляризуемости -  $P_m$ , связанная с постоянным дипольным моментом, как раз обратно пропорциональна температуре, а часть связанная с рефракцией – температурно независима. С другой стороны понятно, что функции  $P_m$  и  $S_m$  должны изменяться симбатно, поскольку первая пропорциональна кубу, а вторая - квадрату линейного размера молекулы.
3. Там же автор указывает, что "За стандартное состояние поверхностной и объемной фаз принято удельное поверхностное давление ( $\pi$ ) и активность растворенного вещества ( $a$ ),  
а) выраженной на единицу объема фазы, соответственно, где  $G^0 = RT \ln(\frac{\pi}{a}) \dots$ ". Возникает вопрос: как можно за "состояние" принять давление или активность? И еще, что такое

активность, выраженная на единицу объема? И еще<sup>0</sup>, в формуле, это верно<sup>0</sup>, поскольку термодинамические потенциалы устанавливаются с точностью до константы? Также понятно, что активность может выражаться в различных концентрационных шкалах, отвечающих, в частности, объемным концентрациям, возможно это и имелось в виду? И вообще, если поверхностное (плоское, двухмерное) давление – это сила, действующая на единицу длины границы раздела чистой жидкости и поверхности, покрытой адсорбционным слоем ПАВ, то что такое удельное поверхностное давление (π)? Удельная величина, это как правило, величина отнесенная к единице массы (реже, числа молей, объема) и относится всегда к экстенсивным параметрам (которые сами пропорциональны массе системы). Давление же (что трех-, что двухмерное) это параметр интенсивный, от массы независимый.

Несколько терминологических замечаний.

4. На стр.14 и Рис.7 автор использует термин “избыточная энтальпия смешения”. Указанный термин представляется переизбыточным, поскольку функции смешения растворов (*mix*) - это изменение термодинамической функции при смешении чистых компонентов раствора, а избыточные функции - это разности экстенсивных функций реального и идеального раствора. Энтальпия смешения идеального раствора равно нулю. Таким образом, избыточная энтальпия смешения это просто избыточная энтальпия или же энтальпия смешения, что одно и то же.

5. Не очень понятно также, почему простейшая модель регулярных растворов (известная около 100 лет) связывается с именем Розена (или исключительно с его именем)? В литературе практически всегда используется термин *regular solution model* или просто *regular solution*.

Высказанные вопросы и замечания не затрагивают существа диссертационной работы, которая производит весьма благоприятное впечатление.

## **8. Заключение по диссертации**

Диссертация «Физико-химические параметры адсорбционных слоев олеата натрия и этоксилированных эфиров фосфорной кислоты», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, соответствует требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор – **Горбачева Александра Андреевна** – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

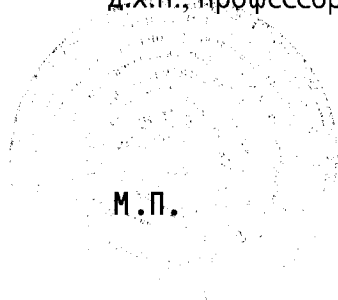
Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации Горбачевой Александры Андреевны обсужден и утвержден на заседании кафедры физической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» в соответствии с уставом, протокол № 09 от 27. 05. 2025 года.

Председатель заседания  
заведующий каф. физической химии  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технического университета)»,  
к.х.н., доцент

Изотова Светлана Георгиевна

Секретарь заседания  
профессор каф. физической химии  
Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технического университета)»,  
д.х.н., профессор

Сивцов Евгений Викторович



|                         |                 |             |
|-------------------------|-----------------|-------------|
| Подписи                 | Изотовой С.Г. и | удостоверяю |
|                         | Сивцова Е.В.    |             |
| Начальник отдела кадров |                 |             |

**Сведения о ведущей организации:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Почтовый адрес: 190013, г. Санкт-Петербург, проспект Московский, дом 24-26/49, литер А

Официальный сайт в сети Интернет: <https://spbti.ru>

эл. почта: [office@spbti.ru](mailto:office@spbti.ru)

телефон: +7 812 494-92-03