

ОТЗЫВ

официального оппонента, д. х. н. Румянцева Алексея Вадимовича,
на диссертацию **АЛФЕРОВОЙ ДАРЬИ АРТЕМОВНЫ** на тему «Характеристики
неидеальности систем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота – углеводородный
растворитель в экстракции редкоземельных элементов», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности «1.4.4. Физическая химия»

Экстрагенты, работающие по принципу катионного обмена, в частности дизамен-
сированные эфиры ортофосфорной кислоты, типичным представителем которых является ди(2-
этилгексил)фосфорная кислота (далее – Д2ЭГФК), очень широко используются в химиче-
ской технологии цветных, редких и рассеянных металлов, начиная с различных стадий гид-
рометаллургических переделов и аффинажных процессов и заканчивая очисткой техноло-
гических сбросов. Это в полной мере относится и к технологии редкоземельных элементов
(РЗЭ), являющихся стратегическими материалами энергетических и высокотехнологичных
отраслей промышленности и оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации.
Таким образом, **актуальность темы диссертационной работы** Дарьи Артемовны Алфе-
ровой не вызывает никаких сомнений.

Не вызывает сомнений и **научная новизна диссертации**: среди сонма эксперимен-
тальных исследований экстракционных равновесий в системах с РЗЭ весьма редко встреча-
ются работы, нацеленные их на всестороннее термодинамическое описание, включающее
определение коэффициентов активности компонентов в органической фазе и использова-
ния групповых моделей для их расчета, а также выявления механизмов межмолекулярных
взаимодействий. Как правильно отмечает автор диссертационной работы, «в настоящее
время подбор составов экстракционных систем и режимов процесса проводится преимуще-
ственно эмпирически, что требует многократных лабораторных циклов, увеличивает сроки
разработки и создаёт риски при масштабировании».

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и ре-
комендаций** обусловлена применением хорошо зарекомендовавших себя ранее методов
исследований и химических анализов, выполненных на сертифицированном оборудовании,
объемом полученных экспериментальных данных, сходимостью и воспроизводимостью ре-
зультатов параллельных измерений, а также корреляцией выводов и рекомендаций с имею-
щимися в наличии литературными данными.

Можно особо выделить следующие полученные в работе **научные результаты и
их ценность**:

1. Подробно описан модифицированный автором газохроматографический метод анализа
термодинамических свойств жидких смесей; он впервые применен для расчета

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-469 от 03.09.20
А В В С

концентрационных зависимостей коэффициентов активности нескольких многокомпонентных растворителей в присутствии Д2ЭГФК. Метод может быть успешно использован в будущем для исследования других систем с нелетучими экстрагентами.

2. Выявлена зависимость реакционного произведения коэффициентов активности от мольной доли комплекса эрбий-Д2ЭГФК, указывающая на квазиидеальность экстракционного процесса. В случае подтверждения подобных зависимостей для других РЗЭ это существенно облегчит разработку технологий их выделения.

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в семи печатных работах, в том числе в двух статьях в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук («Перечень ВАК»), в двух статьях в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus; получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации состоит в термодинамическом описании неидеальности систем Д2ЭГФК – углеводородный растворитель, что позволяет выявить влияние коэффициентов активности компонентов на эффективность экстракции редкоземельных элементов. Вычисленные на основе полученных автором экспериментальных данных параметры модели UNIFAC позволяют существенно сократить дальнейший объём экспериментальных исследований, нацеленных на оптимизацию состава органической фазы при экстракции РЗЭ из фосфорнокислых растворов, в частности – при переработке апатит-нефелинового сырья Кольского полуострова и в общем – в гидрометаллургии редкоземельных элементов, что является одной из важных стратегических задач импортозамещения и устойчивого развития минерально-сырьевого комплекса Российской Федерации. Сказанное подтверждается актом о намерении внедрения результатов диссертационной работы в инновационной деятельности ООО «СПАРТА».

Замечания и вопросы по работе.

Диссертация написана ясным языком с незначительным количеством грамматических ошибок и опечаток (что в наше время всё больше и больше становится приятным исключением). Разбиение текста на главы и подразделы логичное и обоснованное.

Литературный обзор (глава 1) адекватно освещает современное положение дел в области решаемых в работе задач; **неточности и опечатки** в нём немногочисленны. На стр. 14 (последний абзац) без каких-либо подтверждающих ссылок указано, что «Россия занимает 4 место в мире по запасам редкоземельных элементов». На самом деле большинство источников ставит Россию на пятое место (экономически оправданные запасы – 3,8 млн тонн в расчёте на оксиды) с существенным отставанием от располагающейся на четвёртом месте Австралии (5,7 млн тонн). В уравнении (1.2) на стр.30 между символами

дифференциала и дифференцируемыми величинами зачем-то стоит знак умножения ($\cdot$). Уравнение (1.3) на стр. 31 содержит ошибку – из приведённой в работе формы записи прямо следует, что произведения коэффициента активности растворённого вещества на его концентрацию (то есть термодинамическая активность) всегда равна единице. Во втором абзаце на стр. 59 – опечатка в индексах параметров модели; также далее опечатка в уравнении (1.30).

Глава 2 посвящена описаниям экспериментальных и расчётных процедур. В целом они выполнены на должном уровне, однако имеются следующие **замечания**. Поскольку в базовой формуле (2.1) для расчёта составов экспериментальных смесей фигурируют молярные массы, их следовало бы включить в сводную таблицу характеристик использованных веществ, таблицу 2.1. В разделе 2.2.5 «Определение плотности методом гидростатического взвешивания» следовало бы указать температуру, при которой проводились измерения, а самое главное – точность поддержания этой температуры. Аналогично, точность измерения температуры следовало бы указать в разделе 2.3.1 «Определение молярной массы экстрагента по температуре замерзания». Есть нарекание к конструкции установки для изопиестических измерений (раздел 2.3.3). При таких измерениях очень важно обеспечить не только свободный массоперенос растворителя, но и хорошую теплопередачу от исследуемого раствора к стандартному. В противном случае возможно достижение не равновесного, а квазистационарного состояния, когда разность химических потенциалов растворителя в указанных растворах компенсируется разностью их температур. Кроме того, не указана температура, при которой проводились измерения. Если она, как в случае газохроматографических определений, составляла $293,15 \pm 0,10$ К, то 56 часов для установления изопиестического равновесия могло быть недостаточно. Не ясно, почему определения растворимости ди-2-этигексилфосфата эрбия (раздел 2.3.5) решили осуществлять при $298,0 \pm 0,1$ К (де факто стандартом таких измерений является всё же $298,15$ К). Не указано (тот же раздел), при какой температуре осуществлялось упаривание аликвот насыщенных растворов до сухого остатка, что весьма принципиально.

В описании расчётных процедур дискуссионным представляется выбор в качестве целевой функции не суммы квадратов разностей отклонений экспериментальных коэффициентов активности от расчётных, а суммы модулей логарифмов их отношения (уравнение 2.15). Подробное обоснование такого выбора приведено, но следует отметить, что, во-первых, логарифм отношения есть разница логарифмов, а это, по сути, обесценивает первый аргумент автора против традиционной формы целевой функции: «основные усилия любого минимизирующего алгоритма будут направлены на уменьшение большего слагаемого <разности>», и, во-вторых, хорошо известно, что логарифмирование «скрадывает» отклонения, что затрудняет и замедляет работу методов минимизации целевой функции. При

этом представляется не оптимальным и сам выбранный автором метод минимизации целевой функции (вычисление сетки на её поверхности с последующим использованием метода наискорейшего спуска). Повсеместно используемая связка «метод Левенберга-Марквардта плюс симплекс-поиск» практически гарантирует нужный результат при существенно меньшем количестве вычислений. Правда, в условиях современных вычислительных мощностей последнее не принципиально.

Глава 3 посвящена термодинамическому описанию бинарных систем Д2ЭГФК – углеводородный растворитель. По ней имеются следующие **не принципиальные замечания**. По мнению оппонента, вывод к разделу 3.1, «в растворах с неперелетными углеводородами Д2ЭГФК находится в димеризованной форме», излишне категоричен; следовало бы «частично (или – большей частью) в димеризованной форме». В разделе 3.2.1 оппонент не согласен с авторской трактовкой причин расхождения результатов, полученных изопиестическим и газохроматографическим методами при низких концентрациях н-гексана. При правильной постановке изопиестической методики никаких «потерь растворителя в объеме закрытого сосуда» не может быть в принципе (точнее – они полностью учитываются при обсчёте результатов взвешивания). Поэтому, по мнению оппонента, наблюдавшиеся отклонения были связаны, скорее всего, с неполнотой данных об активности растворителя в растворах сравнения, изопиестическом стандарте. Кстати сказать, оппонент не нашёл в работе упоминания, какое вещество было использовано в этом качестве. Однако принципиального значения сказанное не имеет, поскольку изопиестические данные были использованы лишь для подтверждения правильности газохроматографических, на которых и базировались все дальнейшие расчёты. Окончательные выводы к главе 3 оппонент считает обоснованными.

К главе 4, посвященной всестороннему термодинамическому анализу тройных систем и систем, содержащих эрбиевую соль Д2ЭГФК, **принципиальных замечаний нет**, хотя ряд её положений может послужить поводом для дальнейших научных дискуссий. Можно лишь отметить некоторую небрежность в количестве значащих цифр для результатов экспериментальных измерений. Так, температурные эффекты на рисунке 4.8 (кривые ТГА и ДСК эрбиевой соли Д2ЭГФК) приведены с пятью значащими цифрами (в текстовом описании рисунка – с четырьмя, что тоже превышение точности), значения растворимости данной соли в таблице 4.2 – также с четырьмя (реально значимыми являются две, максимум три) и др. Выводы к главе 4 и раздел, содержащий окончательное заключение, нареканий не вызывают.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Заключение по диссертации. Сделанные выше замечания не носят принципиального характера и не затрагивают суть работы. Считаю, что диссертация «Характеристики

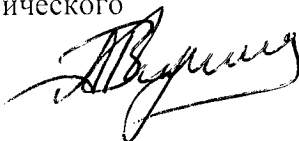
неидеальности систем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота – углеводородный растворитель в экстракции редкоземельных элементов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности «1.4.4. Физическая химия», полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», утвержденного приказом ректора Санкт-Петербургского горного университета Екатерины II от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор **АЛФЕРОВА ДАРЬЯ АРТЕМОВНА** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности «1.4.4. Физическая химия».

Официальный оппонент

Доц., и. о. зав. каф. инженерной радиоэкологии
и радиохимической технологии (ИРРТ)

Санкт-Петербургского государственного
технологического института (технического
университета), СПбГТИ(ТУ)

28.08.2026



Румянцев Алексей Вадимович

Сведения об официальном оппоненте:

Полное наименование организации в соответствии с уставом: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Адрес: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А

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

Эл. почта: office@spbti.ru Телефон: +7 (812) 494-92-45