

ОТЗЫВ

Официального оппонента, кандидата химических наук Сафоновой Евгении Алексеевны на диссертацию Алферовой Дарьи Артемовны на тему: «Характеристики неидеальности систем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота – углеводородный растворитель в экстракции редкоземельных элементов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

1. Актуальность темы диссертации

Тема диссертации и выбранные объекты исследования актуальны. Редкоземельные элементы относятся к стратегическому сырью для высокотехнологичных отраслей и оборонно-промышленного комплекса РФ. При наличии отечественной минерально-сырьевой базы сохраняется дефицит научно обоснованных решений для глубокого аффинажа и разделения редкоземельных металлов (РЗЭ). Жидкостная экстракция посредством ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) остаётся одним из перспективных промышленных подходов. При этом переход от лабораторных исследований к проектированию технологических схем сдерживается недостатком надёжных предсказательных моделей экстракционных равновесий.

Научный пробел, на устранение которого направлена работа, сформулирован корректно: в литературе отсутствуют систематизированные термодинамические данные о поведении Д2ЭГФК в органических разбавителях в концентрационных и температурных условиях, близких к промышленным; существующие групповые и локальные модели не могут быть корректно параметризованы без экспериментальных данных о коэффициентах активности компонентов экстракционной смеси. Объектами исследования диссертационной работы являются жидкофазные экстракционные системы на основе Д2ЭГФК с н-гексаном, бензолом и толуолом. Системы выбраны обоснованно в соответствии с реальной практикой соразтворителей при экстракции РЗЭ. Таким образом, актуальность темы и объектов исследования не вызывает сомнений и определяется как фундаментальными задачами физической химии растворов неэлектролитов, так и прикладными задачами гидрометаллургии РЗЭ.

2. Научная новизна диссертации

Научная новизна результатов диссертации подтверждается следующим.

Во-первых, адаптирован и впервые применён газохроматографический метод для расчёта концентрационных зависимостей коэффициентов активности летучих растворителей в присутствии нелетучего фосфорорганического экстрагента Д2ЭГФК.

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-473 от 09.09.26
АУ УС

Сопоставление с данными изопиестического метода, проведенное до последующего моделирования, усиливают ценность методической части работы.

Во-вторых, разработан алгоритм выбора энергетических параметров межгруппового взаимодействия модели UNIFAC для группы, позволяющий минимизировать отклонения расчётных и экспериментальных значений активностей. Полученные параметры (в том числе для систем н-гексан–Д2ЭГФК, бензол–Д2ЭГФК, толуол–Д2ЭГФК) расширяют параметрическую базу групповой модели применительно к фосфорорганическим экстрагентам.

В-третьих, введение координационного фрагмента $\text{Et}(\text{PO}_4)_3$ в модель UNIFAC с рассчитанными геометрическими характеристиками и параметрами энергетического взаимодействия представляет собой оригинальный вклад в термодинамическое описание экстракционных систем РЗЭ.

Указанные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (пункты, связанные с экспериментальным определением термодинамических свойств, теорией растворов и связью реакционной способности реагентов с условиями протекания химической реакции).

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

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций обеспечиваются комплексом взаимодополняющих экспериментальных и расчётных методов. В работе использован современный физико-химический инструментарий: газовая хроматография, изопиестический метод, криоскопия, тензиометрия, рентгенофлуоресцентный и рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический и элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Следует отметить обоснованный анализ экспериментальных методик и теоретических моделей: соискателем проведено сравнение методов определения коэффициентов активности, аргументирован выбор газохроматографических данных для параметризации UNIFAC, выполнена верификация модели на тройной системе н-гексан–толуол–Д2ЭГФК, подтверждена сходимость расчётных и экспериментальных величин. Синтез и идентификация ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия(III) как модельного соединения выполнены с привлечением комплекса независимых методов, что повышает надёжность последующих термодинамических расчётов.

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью измерений, апробацией на международных научно-практических конференциях, публикацией основных результатов в изданиях Перечня ВАК и в журналах, индексируемых в Scopus, а

также регистрацией программы для ЭВМ, предназначенной для расчёта параметров межгруппового энергетического взаимодействия. Положения, выносимые на защиту, логично следуют из экспериментального материала и не противоречат современным представлениям о термодинамике растворов и экстракции РЗЭ.

4. Научные результаты, их ценность

К наиболее значимым научным результатам диссертации относятся:

1) экспериментальное определение коэффициентов активности н-гексана, бензола и толуола в бинарных системах с Д2ЭГФК при 293,15 К; установление различий в величине и положении максимумов отклонений от идеальности, связанных с усилением специфических взаимодействий ароматических растворителей с фосфорной группой экстрагента;

2) параметризация модели UNIFAC для пар групп и адекватное описание концентрационных зависимостей коэффициентов активности во всей области составов исследованных бинарных систем;

3) подтверждение «предсказательной» способности модели для тройной системы Д2ЭГФК–толуол–н-гексан и количественная демонстрация селективного удерживания ароматического компонента, влияющего на активность экстрагента и, как следствие, на коэффициенты распределения металла;

4) установление степени димеризации Д2ЭГФК в алифатических и ароматических растворителях и её зависимости от природы соразтворителя;

5) синтез и физико-химическая характеристика комплекса ди-2-этилгексилфосфата эрбия, установление слоистой структуры соли, определение растворимости соли в ряде углеводородов, оценка параметров фрагмента $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$ в модели UNIFAC.

Ценность полученных результатов состоит в количественном термодинамическом описании и прогнозировании экстракционных систем Д2ЭГФК–углеводородный растворитель, создающих методическую основу для целенаправленного выбора состава органической фазы.

5. Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Теоретическая значимость работы определяется вкладом в физическую химию экстракционных процессов и химическую термодинамику многокомпонентных органических растворов. Установленные закономерности связывают термодинамическую активность компонентов органической фазы с показателями экстракции РЗЭ и расширяют представления о роли межмолекулярных взаимодействий «углеводородный растворитель – ионы эрбия – фосфатные лиганды экстрагента».

Практическая значимость результатов обусловлена возможностью их применения

для оптимизации состава органической фазы при извлечении РЗЭ из фосфорнокислых растворов, переработке апатит-нефелинового сырья, а также в смежных областях гидрометаллургии РЗЭ и производства фосфорных удобрений. Важным подтверждением прикладной направленности исследования является внедрение результатов: получен акт о намерении внедрения результатов диссертационной работы в инновационной деятельности ООО «СПАРТА». Разработанная программа для ЭВМ дополнительно повышает прикладную ценность расчётно-методической базы исследования.

Отдельно следует отметить хорошо структурированный текст диссертации: работа включает введение, четыре главы с выводами по каждой из них, заключение, список литературы (144 наименования) и приложения; изложение последовательное, логика перехода от анализа положения дел в области исследования через методику и экспериментальное определение коэффициентов активности к термодинамическому моделированию процессов экстракции выдержана чётко. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

6. Замечания и вопросы по работе

По обзору литературы:

«Элемент с большим радиусом образует более прочный комплекс с экстрагентом» (ссылка 119). Известно, что лантаноиды не сильно отличаются по размерам (лантаноидное сжатие). Подтверждается ли это утверждение в эксперименте? В упомянутой в обзоре литературы работе Тербий не извлекается – каковы возможные причины?

Для растворов Д2ЭГФК в неполярных растворителях характерна ассоциация с образованием циклических димеров за счет водородного связывания. В тексте несколько раз упоминается «агрегация». Для каких растворителей характерна? Какие типы агрегатов образуются (мицеллы, микроэмульсии, эмульсии). Возможны ли агрегация кислоты в исследуемых системах?

В обзоре не приводятся данные по фазовым диаграммам равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость для исследуемых систем, которые могут быть использованы для проверки оценок параметров модели UNIFAC.

В обзоре не упомянуты модели семейства SAFT.

По методикам исследования:

ИК спектроскопия использовалась только для систем с гексаном? Воспроизводимость данных подтверждена? (метод очень чувствителен к концентрациям).

Какова температура кристаллизации Д2ЭГФК? Этим можно пояснить, почему не для всех растворителей может быть использован данный метод?

Для изопиестического метода 56 часов – достаточно для установления равновесия (особенно для вязких растворов)?

Стр 77: Как оценивалась погрешность определения составов (суммирование или по формулу переноса погрешностей результатов косвенного измерения)? А при оценке погрешностей определения активности растворителя (Стр. 79)?

Поясните разницу молярной массы Д2ЭГФК в разных растворителях (данные криоскопии). Использовались ли другие коллигативные свойства для ее оценок, имеются ли литературные данные для сопоставления результатов?

Таблица 3.1: Термометр Бекмана позволяет проводить более точные измерения – для разницы температур указаны только два знака после запятой).

Формула 3.1 «работает» при одинаковых значениях адсорбции, а не поверхностного натяжения.

Рисунок 3.3: Поясните занижение значений для метода ГХ при малых мольных долях гексана.

По результатам исследования:

Сформулируйте причину положительных (для бинарной системы с гексаном), отрицательных (для толуола) и тех и других (для системы с бензолом) отклонений от идеальности.

Как будет влиять температура на полученные данные о коэффициентах активности компонентов бинарных растворов? А на эффективность экстракции РЗЭ?

Вывод 2 раздела 3 обоснован только при высоких концентрациях растворителя.

Вывод 4 раздела 3: Квазихимическая модель, учитывающая ассоциативное равновесие, адекватно описывает бинарную систему с гексаном. При этом область очень низких концентраций трудно определить и экспериментально.

Стр. 118: «Система демонстрирует ярко выраженную селективность к ароматическому компоненту» - не понятно, что имеется ввиду.

Насколько «воспроизводима» морфология при синтезе комплекса по используемой методике? Как слоистость структуры влияет на растворимость? Возможна ли оценка межслоевого расстояния?

Какова погрешность данных представленных в Таблице 4.2 (растворимость соли)?
Возможно ли сопоставление с литературными данными?

Химическая реакция (уравнение 4.8) идет в водной фазе? При этом избыток кислоты и соль эрбия переходят в органическую фазу (додекан). Это смещает положение равновесия, и должно быть учтено в выражение для константы равновесия реакции (уравнение 4.9).
Оценивались ли константы распределения этих компонентов?

Почему выбран декан в качестве органической фазы, а не нонан. Есть ли данные для бинарных или тройных систем с додеканом, подтверждающие их неидеальность?

7. Заключение по диссертации

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
доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»,
кандидат химических наук



Сафонова Евгения Алексеевна

Сведения об официальном оппоненте:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Почтовый адрес: 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

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

Эл. почта: e.a.safonova@spbu.ru, телефон: +7(921)972-98-82

