

ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации 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**

Актуальность исследования обусловлена стратегической важностью редкоземельных элементов (РЗЭ) для высокотехнологичных отраслей и оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации. Несмотря на наличие мощной минерально-сырьевой базы, отечественная отрасль испытывает дефицит собственных технологий глубокого аффинажа и разделения РЗМ. Переход к проектированию эффективных технологических схем экстракции с использованием ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭФГК) сдерживается отсутствием надежных предиктивных термодинамических моделей. Существующие подходы не могут быть корректно параметризованы без экспериментальных данных о коэффициентах активности в реальных концентрационных диапазонах, что делает тему диссертационного исследования высокоактуальной как в научном, так и в практическом (импортозамещающем) аспекте.

Работа посвящена экспериментальному определению и термодинамическому моделированию характеристик неидеальности бинарных и многокомпонентных систем Д2ЭФГК – углеводородный растворитель (н-гексан, бензол, толуол), а также оценке влияния термодинамической активности компонентов органической фазы на эффективность экстракции редкоземельных элементов.

Для решения поставленных задач автором использован комплекс современных физико-химических и расчетных методов. Экспериментальная часть базируется на методах газовой хроматографии, изопиестическом методе, криоскопии, тензиометрии, рентгенофлуоресцентном и рентгеноструктурном анализе, термогравиметрическом анализе (ТГА/ДСК), элементном анализе и сканирующей электронной микроскопии. Термодинамическое моделирование межмолекулярных взаимодействий проведено с применением групповой модели UNIFAC.

В ходе работы автором адаптирован газохроматографический метод для анализа систем с нелетучим экстрагентом, что позволило надежно определить коэффициенты активности растворителей. Установлено, что Д2ЭФГК в углеводородных средах существует преимущественно в виде димеров. Выявлено, что для ароматических растворителей максимумы отклонений от идеальности смещены в область высоких мольных долей (0,8–0,9) из-за специфических взаимодействий с фосфорильной группой экстрагента. Автором рассчитаны энергетические параметры межгруппового взаимодействия для модели UNIFAC и впервые введен условный координационный фрагмент $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$ с рассчитанными геометрическими характеристиками. На основе синтеза и изучения соли ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия (III) автором обнаружен фундаментальный эффект компенсации неидеальности: реакционное произведение коэффициентов активности свободного экстрагента и образующегося комплекса остается постоянным вдоль экстракционной линии, что свидетельствует о квазиидеальном поведении системы. Доказано, что замена части алифатического разбавителя на

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-496 от 08.09.20
АУ УС

ароматический снижает активность экстрагента, позволяя регулировать коэффициенты распределения металлов.

Автореферат изложен ясным языком с логичными переходами между блоками работы и полученными результатами.

По существу изложения материала в автореферате есть следующие замечания:

1. В автореферате описан фундаментальный эффект квазиидеальности (постоянство реакционного произведения коэффициентов активности). Однако остается открытым вопрос о том, как именно это аналитическое соотношение может быть математически интегрировано в существующие инженерные алгоритмы для расчета многоступенчатой противоточной экстракции в гетерогенных системах с участием водной фазы.

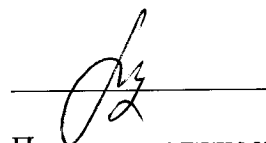
2. Экспериментальные измерения и параметризация модели UNIFAC проводились при температуре 293,15 К. Поскольку промышленные процессы экстракции РЗЭ часто протекают с тепловыделением или требуют температурной корректировки, представляется целесообразным в перспективных исследованиях оценить температурную зависимость полученных параметров межгруппового взаимодействия.

В целом приведенные в настоящем отзыве замечания не умаляют научной новизны работы и ее теоретической и практической значимости.

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, соответствует 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 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.

Научный сотрудник,
кандидат химических наук

Пономарева Мария Александровна



Пономарева М.А.

Подпись, должность и ученую степень Пономаревой Марии Александровны удостоверяю:

Директор научно-исследовательского центра
«Газпромнефть – Битумные материалы»



«4» сентября 2026 г

Кудряшов И.С..

Общество с ограниченной ответственностью «Газпромнефть - Промышленные инновации»
Почтовый адрес: 197350, Россия, г. Санкт-Петербург, Парашютная ул. д. 89, к.2, стр. 1
Официальный сайт в сети Интернет: <https://innovations.gazprom-neft.ru/>
эл. почта: Ponomareva.MAl@gazprom-neft.ru
телефон: +7 (812) 493-25-66 доб. (061) 17168; +7 (981) 842-20-33