

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 темы исследования. Ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) является одним из опорных экстрагентов для извлечения редкоземельных элементов из минерального сырья и их разделения на индивидуальные соединения высокой чистоты. Ввиду высокой вязкости этот экстрагент используется в смеси с углеводородными разбавителями. В настоящее время отсутствуют систематизированные термодинамические данные о поведении Д2ЭГФК в органических разбавителях при концентрациях и температурах, соответствующих условиям промышленных процессов, что затрудняет использование расчетных методов описания экстракционных равновесий без экспериментальных значений коэффициентов активности. Поэтому, данное исследование, направленное на экспериментальное определение коэффициентов активности Д2ЭГФК в бинарных смесях с алифатическими и ароматическими углеводородами и их термодинамический анализ является своевременным и актуальным, так как позволяют разработать уточнённые расчётные схемы экстракционных равновесий, сократить объём эмпирических испытаний при проектировании и обеспечить научное обоснование выбора оптимальных составов экстракционных сред, что создает основу для разработки эффективных технологических схем экстракции редкоземельных элементов.

Научная новизна работы. Состоит в адаптации газохроматографического метода анализа термодинамических свойств жидких смесей, который впервые применен для расчета концентрационных зависимостей коэффициентов активности многокомпонентных растворителей в присутствии нелетучего фосфорорганического экстрагента Д2ЭГФК. Разработан алгоритм выбора энергетических параметров межгруппового взаимодействия модели UNIFAC для группы HPO_4 с метильными (CH_3), фенильными (C_6H_5) и бензильными ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) группами, позволяющий минимизировать отклонения расчетных и экспериментальных значений активностей. Выявлена аналитическая зависимость реакционного произведения коэффициентов активности от мольной доли комплекса эрбия, указывающая на наличие квазиидеальности экстракционного равновесия.

Теоретическая и практическая значимость работы. На основе физико-химического подхода по установлению термодинамических характеристик неидеальности систем Д2ЭГФК - углеводородный растворитель, позволяет оценить влияние коэффициентов активности компонентов на эффективность экстракции редкоземельных элементов. На основе представлений о термодинамических особенностях бинарных и многокомпонентных систем и параметров модели UNIFAC экспериментально подтверждена возможность оптимизации состава органической фазы для извлечения РЗЭ из фосфорнокислых растворов. В целом, практическая значимость исследования обусловлена возможностью применения полученных данных для оптимизации переработки фосфатного сырья, а также в смежных отраслях: гидрометаллургии редкоземельных элементов и производстве фосфорных удобрений. Реализация этих результатов вносит вклад в решение стратегических задач импортозамещения и устойчивого развития минерально-сырьевого комплекса Российской Федерации.

Выигрышным преимуществом работы является использование комплекса современных методов физико-химического анализа: газовая хроматография, изопиестический метод, криоскопия, тензиометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ, элементный анализ и сканирующая электронная микроскопия, а также метод моделирования UNIFAC для изучения термодинамических параметров межмолекулярных взаимодействий в объеме органической фазы и моделирования процессов экстракции редкоземельных элементов.

ОТЗЫВ

Вх. № 9-544 от 10.09.20
АУ УС

Степень достоверности результатов исследования обусловлена использованием стандартизированных методов анализа, большим объемом экспериментальных и теоретических исследований, сходимость результатов при многократной повторяемости экспериментов, воспроизводимостью полученных результатов и их сопоставимостью с литературными данными. Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 7 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях ВАК, в 2 статьях в изданиях Scopus. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Диссертационная работа Д.А.Алферовой соответствует паспорту специальности 1.4.4. – физическая химия по направлениям, связанным с экспериментальным определением термодинамических свойств, теории расщепления, межмолекулярными взаимодействиями и связью реакционной способности с условиями протекания химических реакций.

Замечания по диссертационной работе:

1. Различия коэффициентов активности в смесях ДЭТФК с алифатическими и ароматическими растворителями автор связывает со специфическим взаимодействием ароматической группы с фосфорильным фрагментом ДЭТФК. Хотелось бы видеть прямые экспериментальные спектроскопические данные или квантово-химические расчеты, подтверждающие данную гипотезу.
2. В тексте автореферата не указано, почему для расчета по модели UNIFAC выбран эрбий, хотя сумма РЗ в фосфорной кислоте представляется в основном легкой группой РЗ (La, Ce, Nd, Pr).
3. Поскольку ДЭТФК склонна к димеризации было бы полезно оценить влияние различных органических растворителей на степень полимеризации (ассоциации) ДЭТФК и ее влияние на экстракционные свойства ДЭТФК.

Данные замечания не являются принципиальными и не влияют на высокую оценку данной работы в целом.

Вывод. Диссертационная работа Д.А.Алферовой «Характеристики неадекватности систем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота – углеводородный растворитель в экстракции редкоземельных элементов» представляющая 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 имени императрицы Екатерины II», утвержденного приказом ректора Санкт-Петербургского горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор, **Алферова Дарья Артёмовна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Советник генерального директора,
главный научный сотрудник,
доктор технических наук
по специальности 05.17.02 –
технология редких и рассеянных элементов

Маслобоев Владимир Алексеевич

Подпись, должность и ученую степень Маслобоева Владимира Алексеевича удостоверяю:



Подпись, *В.А. Маслов*
по месту работы удостоверяю
Начальник общего отдела
ФНИ КНИ РАН
08.05.2022
08.05.2022

Федеральный научный центр Российской академии наук
Почтовый адрес: 184209 г. Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, 14
Официальный сайт в сети Интернет: <https://www.ksc.ru/>
эл. почта: v.masloboev@ksc.ru
телефон: +7 (911) 303-08-70