

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

*На правах рукописи*

Алферова Дарья Артемовна



ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕИДЕАЛЬНОСТИ СИСТЕМ  
ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНАЯ КИСЛОТА – УГЛЕВОДОРОДНЫЙ  
РАСТВОРИТЕЛЬ В ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Черемисина О.В.

Санкт-Петербург – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>12</b>
1.1 Минерально-сырьевая база редкоземельных элементов и потенциал комплексной переработки апатитового сырья .....	12
1.2 Физико-химические основы экстракционного извлечения РЗЭ из фосфорнокислых растворов .....	16
1.3 Влияние природы растворителя и термодинамика неидеальности систем Д2ЭГФК– растворитель.....	24
1.4 Экспериментальные методы определения коэффициентов активности .....	29
1.4.1 Прямые методы измерения коэффициентов активности.....	30
1.4.1.1 Определение коэффициентов активности по давлению растворенного вещества .....	30
1.4.2 Косвенные методы измерения коэффициентов активности.....	36
1.5 Модели расчета коэффициентов активности .....	47
1.5.1 Модель атермического раствора .....	48
1.5.2 Модель ассоциированного раствора .....	51
1.5.3 Модели локального состава .....	53
1.5.4 Групповые модели растворов .....	59
1.6 Выводы к главе 1 .....	68
<b>ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>	<b>70</b>
2.1 Используемые реактивы .....	70
2.2 Инструментальные методы анализа состава фаз .....	70
2.2.1 Рентгеноструктурный анализ.....	70
2.2.2 Рентгенофлуоресцентный метод .....	71
2.2.3 Элементный анализ .....	72

2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия .....	72
2.2.5 Определение плотности методом гидростатического взвешивания .....	72
2.2.6 Термогравиметрический анализ .....	73
2.2.7 ИК-спектроскопия.....	73
2.3 Экспериментальные методы исследования свойств фаз.....	73
2.3.1 Определение молярной массы экстрагента по температуре замерзания .....	73
2.3.2 Измерение поверхностного натяжения.....	75
2.3.3 Изопиестический метод.....	75
2.3.4 Газохроматографический метод .....	76
2.3.5 Определение взаимной растворимости системы ди-2-этигексилфосфат эрбия – растворитель .....	80
2.5 Выводы по главе 2.....	84
<b>ГЛАВА 3 ХАРАКТЕРИСТИКА НЕИДЕАЛЬНОСТИ СИСТЕМЫ Д2ЭГФК-РАСТВОРИТЕЛЬ.....</b>	<b>86</b>
3.1 Степень димеризации Д2ЭГФК.....	86
3.2 Определение коэффициентов активности компонентов в бинарных системах Д2ЭГФК–растворитель.....	88
3.2.1 Определение коэффициентов активности н-гексана.....	88
3.2.2 Определение коэффициентов активности бензола и толуола .....	92
3.2.3 Выбор теории для моделирования неидеальных растворов в системе Д2ЭГФК-н-гексан.....	94
3.3 Выводы по главе 3.....	109
<b>ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ СИСТЕМЫ Д2ЭГФК-РАСТВОРИТЕЛЬ НА ЭКСТРАКЦИЮ РЗЭ .....</b>	<b>111</b>
4.1 Определение коэффициентов активности компонентов тройной системы н-гексан–толуол–Д2ЭГФК.....	111

4.1.1 Экспериментальное определение коэффициентов активности компонентов в системе н-гексан–толуол–Д2ЭГФК .....	111
4.1.2 Моделирование активности компонентов в системе н-гексан–толуол–Д2ЭГФК.....	113
4.2 Синтез и свойства соли Д2ЭГФК и эрбия .....	119
4.2.1 Синтез экстрагируемой соли.....	119
4.2.2 Результаты рентгеноструктурного анализа.....	120
4.2.3 Результаты рентгенофлуоресцентного и элементного анализа .....	122
4.2.4 Результаты термогравиметрического анализа .....	123
4.3 Оценка параметров энергетического взаимодействия групп $\text{CH}_2$ и модели $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$ по величине растворимости соли в н-гексане и н-нонане .....	125
4.4 Моделирование экстракционных процессов.....	128
4.5 Выводы по главе 4.....	134
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>137</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>139</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт внедрения .....</b>	<b>158</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б Свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ.....</b>	<b>159</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются стратегическим сырьём для высокотехнологичных отраслей и оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации. Несмотря на наличие мощной минерально-сырьевой базы, включающей апатиты Кольского полуострова и продукты переработки фосфатного сырья, отечественная отрасль испытывает дефицит собственных технологий глубокого аффинажа и разделения редкоземельных металлов (РЗМ) на индивидуальные элементы. Для преодоления этого технологического барьера наиболее перспективным является применение экстракционного метода извлечения ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭФГК). Данный реагент имеет широкую международную апробацию и подтвердил высокую эффективность и селективность в процессах извлечения РЗЭ.

Однако переход от лабораторных исследований к проектированию технологических схем сдерживается отсутствием надёжных предиктивных моделей экстракционных равновесий. В настоящее время подбор составов экстракционных систем и режимов процесса проводится преимущественно эмпирически, что требует многократных лабораторных циклов, увеличивает сроки разработки и создаёт риски при масштабировании.

Научный пробел заключается в отсутствии систематизированных термодинамических данных о поведении Д2ЭФГК в органических растворителях при концентрациях и температурах, соответствующих условиям промышленных процессов. Существующие расчётные подходы (NRTL, UNIQUAC, UNIFAQ) не могут быть корректно параметризованы без экспериментальных значений коэффициентов активности, которые в литературе носят фрагментарный характер, либо получены в предельно разбавленных растворах, не отражающих реальные условия экстракции.

Диссертационное исследование направлено на экспериментальное определение и термодинамический анализ коэффициентов активности Д2ЭФГК в бинарных смесях с алифатическими и ароматическими углеводородами. Полученные данные позволят 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 технологических схем экстракции.

### **Степень разработанности темы исследования**

В отечественной и зарубежной литературе достаточно подробно описаны процессы жидкостной экстракции редкоземельных элементов с использованием фосфорорганических экстрагентов, в частности ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК).

Изучением химии экстракционных процессов и термодинамики растворов неэлектролитов занимались такие ученые, как Викторов А.И., Курдакова С.В., Поваров В.Г., Черемисина О.В., Preston J.S., Marcus Y., Danesi P.R., Fredenslund A. Их исследования заложили фундаментальные основы описания термодинамики растворов неэлектролитов и экстракционных процессов.

Несмотря на широкий объём исследований в области химии растворов и экстракции редкоземельных элементов, механизмы межмолекулярных взаимодействий, обуславливающие неидеальность систем Д2ЭГФК–углеводородный растворитель, остаются изученными недостаточно как в теоретическом, так и в прикладном плане. Недостаточно изучены вопросы корректного определения коэффициентов активности растворителя и использованию групповых моделей для расчета коэффициентов активности экстрагента.

**Объектом исследования** являются жидкофазные экстракционные системы на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты с алифатическими и ароматическими углеводородами, используемыми в качестве растворителей в процессах извлечения редкоземельных элементов.

**Предмет исследования** – термодинамические параметры неидеальности (коэффициенты активности) компонентов бинарных систем Д2ЭГФК–углеводородный растворитель и их влияние на равновесие экстракции РЗЭ.

**Цель работы** – разработка методологии прогнозирования эффективности экстракции редкоземельных элементов в системах Д2ЭГФК–углеводородный

растворитель на основе определения коэффициентов активности компонентов органической фазы и их термодинамического моделирования.

**Идея работы** заключается в выявлении количественных закономерностей, связывающих термодинамическую активность компонентов органической фазы с показателями экстракции РЗЭ и позволяющих перейти от эмпирического подбора условий экстракции к их прогнозированию.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения следующих **задач**:

1. Адаптировать и верифицировать экспериментальные методы определения коэффициентов активности компонентов в системах н-гексан, бензол, толуол с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой.

2. Экспериментально определить коэффициенты активности растворителей в бинарных системах Д2ЭГФК – растворитель (н-гексан, бензол, толуол).

3. Рассчитать параметры межгруппового взаимодействия для модели UNIFAC и коэффициенты активности Д2ЭГФК.

4. Оценить влияние термодинамической активности экстрагента на константу равновесия экстракции редкоземельных элементов.

#### **Научная новизна работы:**

1. Адаптирован газохроматографический метод анализа термодинамических свойств жидких смесей, который впервые применен для расчета концентрационных зависимостей коэффициентов активности многокомпонентных растворителей в присутствии нелетучего фосфорорганического экстрагента Д2ЭГФК.

2. Разработан алгоритм выбора энергетических параметров межгруппового взаимодействия модели UNIFAC для группы  $\text{HPO}_4$  с метильными ( $\text{CH}_2$ ), фенильными ( $\text{ACH}$ ) и бензильными ( $\text{ACCH}_3$ ) группами, позволяющий минимизировать отклонения расчетных и экспериментальных значений активностей.

3. Выявлена аналитическая зависимость реакционного произведения коэффициентов активности от мольной доли комплекса эрбия, указывающая на наличие квазиидеальности экстракционного процесса.

### **Соответствие паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия**

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности шифр наименование по пунктам:

**п.2** Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов.

**п.4.** Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и сложных жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования.

**п.9.** Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

Физико-химический подход, основанный на установлении термодинамических характеристик неидеальности систем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота–углеводородный растворитель, позволяет установить 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. Получен акт о намерении внедрения результатов диссертационной работы в инновационной деятельности ООО «СПАРТА» (от 13.04.2026, Приложение А).

Практическая значимость исследования обусловлена возможностью применения полученных данных для оптимизации переработки апатит-нефелинового 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.

## **Методология и методы исследования**

Для реализации поставленной цели и решения задач проводились исследования характеристик неидеальности веществ в растворах на базе научных центров «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» и «Оценки техногенной трансформации экосистем» Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II.

В работе были использованы современные методы 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.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Различия в величине и положении максимумов коэффициентов активности н-гексана, бензола и толуола в растворах Д2ЭГФК, установленные методом газовой хроматографии и адекватно описываемые групповой моделью UNIFAC, обусловлены постепенным усилением специфических взаимодействий ароматических компонентов с фосфорной группой экстрагента, что снижает энергетический вклад неидеальности и смещает максимум активности в область более высоких мольных долей ароматики.

2. Термодинамические характеристики экстракции РЗЭ обусловлены межмолекулярными взаимодействиями в системе «углеводородный растворитель - ионы эрбия - фосфатные лиганды экстрагента», учет которых в рамках групповой модели UNIFAC позволяет корректно описать неидеальность органической фазы.

**Степень достоверности результатов исследования** обусловлена использованием стандартизированных методов анализа, большим объемом экспериментальных и теоретических исследований, сходимостью результатов при многократной повторяемости экспериментов, воспроизводимостью полученных результатов и их сопоставимостью с литературными данными.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты работы представлены на 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 4 международных:

Международная научно-практическая конференция «Наука, технологии, образование: актуальные вопросы фундаментальных и прикладных направлений» (март 2026 года, г. Петрозаводск); II Международная научно-практическая конференция «Science Research 2026» (март 2026 года, г. Петрозаводск); XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова «Химия и химическая технология в XXI веке» (май 2023 года, г. Томск); XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (май 2022 года, г. Санкт-Петербург).

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач диссертационного исследования; анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования; проведении лабораторных экспериментов по определению коэффициентов активности компонентов в бинарных и тройных системах Д2ЭГФК–растворитель; исследовании степени димеризации экстрагента и физико-химических свойств соли ди(2-этилгексил)фосфата эрбия; расчете параметров межгруппового взаимодействия модели UNIFAC и термодинамическом моделировании экстракционных процессов.

**Публикации.** Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 7 печатных работах (пункты из списка литературы № 1, 2, 3, 4, 15, 115, 116), в том числе в 2 статьях – в изданиях 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 (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (Приложение Б, пункт из списка литературы № 10).

**Структура работы.** Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 144 наименования и 2 приложения. Диссертация изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка и 17 таблиц.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю и педагогическому наставнику д.т.н., профессору Черемисиной Ольге Владимировне, научному консультанту и наставнику д.х.н. Поварову Владимиру Глебовичу, а также сотрудникам кафедры «Общей и физической химии» за всестороннюю поддержку и помощь в проведении исследования и подготовке диссертации к защите.

## ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Минерально-сырьевая база редкоземельных элементов и потенциал комплексной переработки апатитового сырья

Редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют собой группу из 17 металлов, включающую 15 лантаноидов (от лантана до лютеция), а также иттрий и скандий. По геохимическим свойствам и распространённости в земной коре РЗЭ условно разделяют на три подгруппы: лёгкие (La–Nd), средние (Sm–Gd) и тяжёлые (Tb–Lu, а также Y). В природных условиях лантаноиды и иттрий обычно сопутствуют друг другу, однако их промышленное распределение определяется типом минерализации. Лёгкие РЗЭ преимущественно концентрируются в карбонатных и фосфатных минералах (бастнезит, монацит), тогда как присутствие тяжёлых РЗЭ характерно для фосфатов (ксенотим), сложных оксидов (лопарит) и ионсорбционных кор выветривания. Наибольшую технологическую и экономическую ценность представляет группа тяжёлых РЗЭ, которые критически востребованы в высокотехнологичных отраслях, однако их содержание в рудах существенно ниже, а процессы разделения осложнены высокой химической близостью элементов подгруппы [17, 91, 131].

Глобальная структура производства редкоземельных элементов в настоящее время претерпевает существенную трансформацию, обусловленную геоэкономическими факторами [24, 134]. В условиях санкционного давления и логистических ограничений для России становится приоритетным обеспечение технологического суверенитета в части добычи и глубокой переработки минерального сырья.

Стратегическая значимость развития отечественной редкоземельной отрасли закреплена в ряде программных документов, включая Стратегию развития промышленности по производству, переработке и потреблению редкоземельных металлов до 2035 года [10], а также в рамках национального проекта «Новые материалы и химия» [8]. Ключевым вектором развития, согласно данным документам, является создание замкнутого производственного цикла: от добычи до выпуска высокотехнологичной продукции, в том числе с вовлечением вторичных ресурсов.

Наличие собственной производственной базы РЗЭ является критическим фактором для обеспечения обороноспособности и развития высокотехнологичных секторов экономики. Спектр применения данных элементов охватывает:

- **Оборонно-промышленный комплекс:** производство радаров с активной фазированной антенной решеткой (АФАР), оптических систем наведения, инерциальных навигационных систем и беспилотных аппаратов [66, 70];
- **Аэрокосмическую отрасль:** использование иттрия, церия и неодима в жаропрочных сплавах и конструкционных материалах корпусов летательных аппаратов [66];
- **«Зеленую» энергетику и транспорт:** применение сплавов на основе диспрозия, эрбия и неодима в высокоэффективных постоянных магнитах для электродвигателей и генераторов [128, 134].

Кроме того, РЗЭ востребованы в медицине, агропромышленном комплексе и системах экологического мониторинга [24]. Такое разнообразие областей применения формирует устойчивый глобальный спрос на данные металлы, что подтверждается аналитическими обзорами рынка и прогнозами потребления [134]. В связи с этим, разработка эффективных технологических решений для получения индивидуальных РЗЭ представляется научно и экономически обоснованной задачей.

В условиях высокого темпа роста производства передовых технологий в странах с развитой рыночной экономикой РЗЭ являются критически востребованными элементами [86], без которых невозможно полноценное внедрение 14 из 27 критических технологий, утвержденных Указом Президента Российской Федерации от 7 июня 2011 г. № 899 [9].

В настоящее время РФ сталкивается с критической зависимостью от импорта РЗЭ, что представляет угрозу для национальной безопасности и экономического развития. Основными сдерживающими факторами развития отечественной отрасли являются капиталоемкость и долгие сроки окупаемости создания новых производств высоких переделов, инфраструктурные ограничения отработки лучших месторождений. Наиболее перспективными направлениями создания интегриро-

ванной отрасли РЗЭ от руды до конечных продуктов являются: разработка эффективных комплексных месторождений и проектов и переработка вторичных ресурсов горнопромышленного комплекса.

До сих пор усилия по устойчивому освоению ресурсов РЗЭ были сосредоточены на следующих аспектах [78, 131, 133]: (1) получении РЗЭ из производственного редкоземельного лома/остатков; (2) извлечении РЗЭ из продуктов с истекшим сроком службы; (3) извлечении РЗЭ из промышленных отходов, добываемых на свалках или остатков. В данный момент большинство этих исследований не находят применения в промышленных масштабах из-за проблем с накоплением и сортировкой материала, сложности поиска технического решения и экономической целесообразности. Кроме того, огромное количество исследований было сосредоточено на (4): извлечении РЗЭ из руд со следовыми их концентрациями, таких как урановая (U) руда, флюорит, морские отложения и фосфатные породы и т.д.

Среди них фосфатная порода рассматривается как один из наиболее перспективных потенциальных новых источников РЗЭ с точки зрения следующих преимуществ [28, 38, 73, 121, 140, 141]:

- Развитые отрасли производства фосфорной кислоты и фосфорных удобрений потребляют около 250 миллионов тонн фосфатных пород в год. Как правило, фосфатные породы содержат в среднем 0,046 мас.% РЗЭ, что в пересчете на годовое производство составит около 125 тыс. тонн оксидов РЗМ, имеющих большую ценность из-за высокого относительного содержания тяжелой группы РЗЭ.

- Отсутствует необходимость в строительстве горнодобывающих и горнообогачительных комплексов, так как фосфорсодержащая руда уже используется в промышленности, а значит затраты на добычу и переработку полезных ископаемых уже скомпенсированы за счет существующего производства.

- Растущий спрос на редкоземельное сырье и усиление экологических ограничений обуславливают усиление требований к чистоте технической фосфорной кислоты и необходимость переработки твердого отхода – фосфогипса.

Россия занимает 4 место в мире по запасам редкоземельных элементов, основное количество которых содержится в апатит-нефелиновой фосфорсодержащей

руде, используемой для получения минеральных удобрений. Устойчивое обеспечение редкоземельной продукцией потребностей экономики РФ также определено нормативно-правовой документацией, в частности действующей и утвержденной правительством РФ в 2018 году «Стратегией развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года» [10]. Разработка и внедрение технологий получения редкоземельных элементов позволит уменьшить нагрузку на окружающую среду, потенциально увеличить прибыль предприятия и внести вклад в инновационное развитие металлургического комплекса России [124].

Основным фосфорсодержащим компонентом апатитовой руды Хибинской группы является фторапатит, имеющий формулу  $Ca_5(PO_4)_3F$ . В технологии получения фосфорных минеральных удобрений апатит подвергают выщелачиванию, которое осуществляют концентрированными серной, азотной или соляной кислотами, с получением экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Далее из ЭФК (концентрированной, 4,5 моль/л) получают удобрения, такие как, тройной суперфосфат, моно- и диаммоний фосфаты и другие, а РЗЭ в отсутствие технологий попутного извлечения частично содержатся в удобрениях (ЭФК содержит 0,1% РЗЭ, включая наиболее ценную тяжелую группу), частично, в основном легкая и средняя группы, переходят в крупнотоннажный отход производства, фосфогипс. Содержание РЗЭ в фосфогипсе составляет около 0,45 %<sub>масс.</sub>.

Извлечение РЗЭ из фосфогипса осложнено необходимостью его предварительной подготовки и проблемой утилизации остатков выщелачивания, что делает решение попутного извлечения ценных компонентов непосредственно из технологических растворов ЭФК более целесообразным.

Состав технологических растворов ЭФК (высокая кислотность, присутствие  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) и требование сохранения товарных свойств кислоты для производства удобрений исключают применение методов осаждения и кристаллизации, сопровождающихся необратимым солеобразованием и загрязнением маточного раствора [78].

Масштабирование процесса от лабораторного до промышленного уровня требует фундаментального понимания химических и термодинамических закономерностей. Критически важным условием обеспечения оптимальной эффективности является учет коэффициентов активности компонентов, которыми нередко пренебрегают на ранних стадиях исследований.

Игнорирование термодинамических параметров может привести к непредсказуемым изменениям в системе, что недопустимо в промышленных процессах, таких как жидкостная экстракция из растворов экстракционной фосфорной кислоты. Следовательно, точные расчеты и моделирование должны учитывать отклонения от идеальности системы, включая коэффициенты химической активности компонентов.

Физико-химические основы выбора экстрагента и термодинамические аспекты неидеальности экстракционных систем подробно рассмотрены в разделах 1.2 и 1.3.

## **1.2 Физико-химические основы экстракционного извлечения РЗЭ из фосфорнокислых растворов**

Использование экстракционной фосфорной кислоты в качестве источника редкоземельных элементов обладает ключевым преимуществом – отсутствием необходимости в предварительной подготовке сырья. Однако технология попутного извлечения должна строго соответствовать требованию сохранения химического состава и товарных свойств кислоты, которая впоследствии направляется на производство минеральных удобрений.

Извлечение РЗЭ из продуктов переработки апатитового концентрата осложнено многокомпонентным солевым составом технологических растворов и крайне низким содержанием целевых элементов: концентрация суммы оксидов лантаноидов составляет 0,07–0,10 %<sub>мас.</sub>, в то время как содержание конкурирующих ионов Fe<sup>3+</sup> достигает 0,3–0,4 %<sub>мас.</sub>.

Характерный состав растворов ЭФК, полученных при сернокислотном вскрытии апатитов Хибинской группы, и относительное распределение оксидов отдельных редкоземельных металлов приведены в таблицах 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1 — Состав растворов ЭФК [93]

Соединения	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	F	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Содержание, %	0,07–0,10	26–28	1,2–1,8	1,4–1,5	0,1–0,4	0,3–0,8	0,3–0,4	0,8–1,1

Таблица 1.2 — Относительное содержание оксидов РЗЭ в ЭФК [93]

Оксид РЗЭ	Содержание, отн. %	Оксид РЗЭ	Содержание, отн. %	Оксид РЗЭ	Содержание, отн. %
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,07	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,18	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,92
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,54	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,67	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,51	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,51
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,34	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88

Высокая концентрация фосфорной кислоты (~4,5 моль/л), присутствие фторид- и сульфат-ионов, а также кислая среда (pH < 1) формируют специфические условия, в которых традиционные экстрагенты теряют эффективность, что диктует необходимость применения реагентов, устойчивых к высококислотным средам.

В современной литературе широко представлены гидрометаллургические методы извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфорнокислых сред: кристаллизация, осаждение, жидкостная экстракция и ионный обмен. Среди них наибольшее промышленное распространение получил метод экстракции органическими растворителями, что обусловлено его универсальностью, масштабируемостью и отработанностью технологических схем [74]. Тогда как, альтернативные подходы имеют существенные ограничения, сдерживающие их применение в промышленных условиях. Так, ионообменная сорбция, несмотря на потенциальную селективность, характеризуется низкой кинетикой процесса, снижением ёмкости сорбентов при многократных циклах регенерации и сложностью подбора функциональных групп для селективного извлечения целевых компонентов из многокомпонентных растворов [73]. Кристаллизационные и осадительные методы, в свою очередь, приводят к неизбирательному соосаждению примесей, что требует дополнительных стадий очистки, а также могут изменять состав маточных растворов (например, фосфорной кислоты), исключая их дальнейшее технологическое использование [114]. Таким образом, существующие гидрометаллургические методы

не обеспечивают одновременного решения трёх ключевых задач: высокой селективности извлечения целевых РЗЭ, сохранения товарных свойств сопутствующих продуктов переработки и экономической эффективности процесса.

Экстракционные методы имеют значительные технологические преимущества, так как отличаются простотой исполнения и возможностью ускоренной адаптации к промышленным масштабам. Широкий диапазон параметров экстракционных процессов, использование селективных экстрагентов и реэкстрагирующих систем обеспечивают эффективное отделение примесей от коллективных концентратов и получение индивидуальных РЗМ.

Принцип экстракции схематически изображен на рисунке 1.1. Он заключается в контакте двух фаз, при котором целевой компонент переходит из одной фазы в другую. При экстракции РЗЭ из водной фазы самопроизвольно переходят в фазу органического экстрагента. При этом образуется экстракт — фаза, насыщенная извлекаемым компонентом, и рафинат — раствор, его не содержащий. Происходит это благодаря тому, что РЗЭ образуют с экстрагентом гораздо более прочные соединения по сравнению с неорганическими лигандами в водной фазе [1].

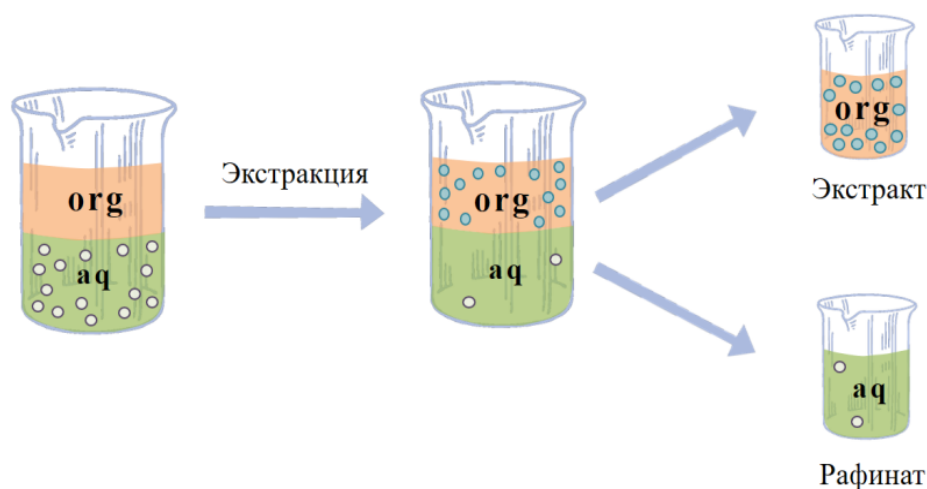


Рисунок 1.1 — Схема жидкостной экстракции [составлено автором]

Использование широкого ассортимента экстрагентов РЗЭ, например, краун-эфиров, ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), моно-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты (М2ЭГФК), Суанех 272, неодакановой (версатиковой) кислоты, нафтеновой кислоты, трибутилфосфата (ТБФ), Aliquat 336, С88А, определяет построение оптимальной экстракционной системы для извлечения и разделения РЗЭ

из кислых сред, в том числе с рН намного меньше единицы. Достаточно подробно изучен процесс экстракции РЗЭ с использованием фосфорорганических эфиров (трибутилфосфат, диалкилметилфосфонат) и фосфорорганических кислот (диизооктилметилфосфонат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота) [73].

Сравнительные исследования показывают, что Д2ЭГФК превосходит альтернативные реагенты (РС88А, Суанех 272, ТБФ) по совокупности параметров: экстракционной ёмкости, скорости массопереноса и работоспособности в высококислотных средах. В фосфорнокислых растворах Д2ЭГФК обеспечивает максимальные коэффициенты распределения для тяжёлых РЗЭ при сохранении высокой селективности в парах смежных элементов, что подтверждено экспериментально для систем с концентрацией  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5–2,0 моль/л [117].

В работе [17] проведено сравнительное исследование эффективности экстракционного разделения тяжелых редкоземельных элементов (РЗЭ) с использованием фосфорорганических (ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, Д2ЭГФК) и аминных (коммерческий препарат IONQUEST 801) экстрагентов. На основании полученных данных авторы [17] заключают, что IONQUEST 801 характеризуется более высокой селективностью при разделении тяжелых РЗЭ. Однако степень извлечения целевых компонентов при использовании данного аминного экстрагента существенно ниже, чем в системе с Д2ЭГФК. Авторы высказали предположение, что данное противоречие между селективностью и ёмкостью обусловлено различиями в механизме экстракции и ионной форме существования РЗЭ в растворе. Аминные экстрагенты функционируют по анионообменному механизму, извлекая преимущественно отрицательно заряженные или нейтральные комплексы. В то же время, в фосфорнокислых средах лантаноиды присутствуют преимущественно в виде положительно заряженных дигидрофосфатных комплексов [38], что ограничивает их взаимодействие с аминными реагентами и обуславливает низкие показатели извлечения.

Авторы работ [27, 29] исследовали селективное разделение лёгких и тяжёлых РЗЭ методом жидкостной экстракции из сернокислотного выщелачивающего рас-

твора апатитовой руды (1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Сравнительный анализ трёх фосфорорганических реагентов – ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты, моно(2-этилгексил)-2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC88A) и трибутилфосфата — выявил максимальную эффективность Д2ЭГФК в отношении тяжёлых лантаноидов при сопоставимых показателях извлечения для лёгкой группы. На основании полученных данных была разработана двухстадийная схема экстракционного разделения. На первой стадии более 90 % тяжёлых РЗЭ ( $\approx 0,05$  г/л) извлекаются из исходного раствора 1,8 М Д2ЭГФК в керосине с последующей реэкстракцией 4 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Рафинат, содержащий  $\approx 1,1$  г/л лёгких РЗЭ, после корректировки кислотности до pH 1,6–1,7 направляется на вторую стадию экстракции тем же реагентом. Это обеспечивает переход в органическую фазу 93 % лёгких лантаноидов ( $\approx 1,0$  г/л), которые затем реэкстрагируются 1 М с эффективностью  $>90$  % ( $\approx 0,91$  г/л).

Авторами [37] получены коэффициенты разделения неодима, эрбия и иттербия в растворах фосфорной кислоты концентрацией 28 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  (5,780 моль/кг) при соотношении фаз  $m_{(\text{вод.ф})}/m_{(\text{орг.ф.})} = 1,61$ , составляющих величины:  $\beta_{\text{Nd/Er}} = 334,3$ ,  $\beta_{\text{Nd/Yb}} = 1956,5$ ,  $\beta_{\text{Er/Yb}} = 40,9$ . Высокие коэффициенты разделения неодима от эрбия и неодима от иттербия обуславливают эффективность отделения группы лёгких редкоземельных металлов от тяжёлых даже в концентрированных растворах фосфорной кислоты.

Результаты жидкостной экстракции РЗЭ с использованием TOPS 99 (эквивалент Д2ЭГФК повышенной чистоты) изложены в работе [119]. Авторы работы показали, что концентрация фосфорной кислоты является ключевым фактором селективности: в разбавленных средах преимущественно извлекается лёгкая группа РЗЭ, тогда как концентрированные растворы способствуют переходу в органическую фазу тяжёлых лантаноидов (за исключением тербия). Эффективность извлечения уменьшается в ряду:  $\text{Lu} > \text{Yb} > \text{Er} > \text{Y} > \text{Dy} > \text{Tb}$ . Отделение Lu и Yb от других РЗЭ проводят с помощью PC88A, но только при использовании фосфорной кислоты концентрации 0,5–1,0 моль/л, в то время как экстрагент Суанех-272 является менее эффективным для разделения элементов. Таким образом, эффективное извлечение

РЗЭ из концентрированных растворов фосфорной кислоты (3–5 моль/л) обеспечивается использованием TOPS 99, что объясняется более низким значением показателя константы кислотности по сравнению с PC88A и Cyanex 272. Авторами данной работы разработана схема отдельного извлечения лёгкой и тяжёлой групп с использованием в качестве экстрагента раствора TOPS 99 в керосине и соляной кислоты в качестве реэкстрагента (рисунок 1.2).

Для экстракции используют растворы в инертном растворителе, где её молекулы находятся в димеризованной форме [40, 82, 97], что обусловлено водородными связями между протонами кислоты и кислородом группы P=O [94] (рисунок 1.3).

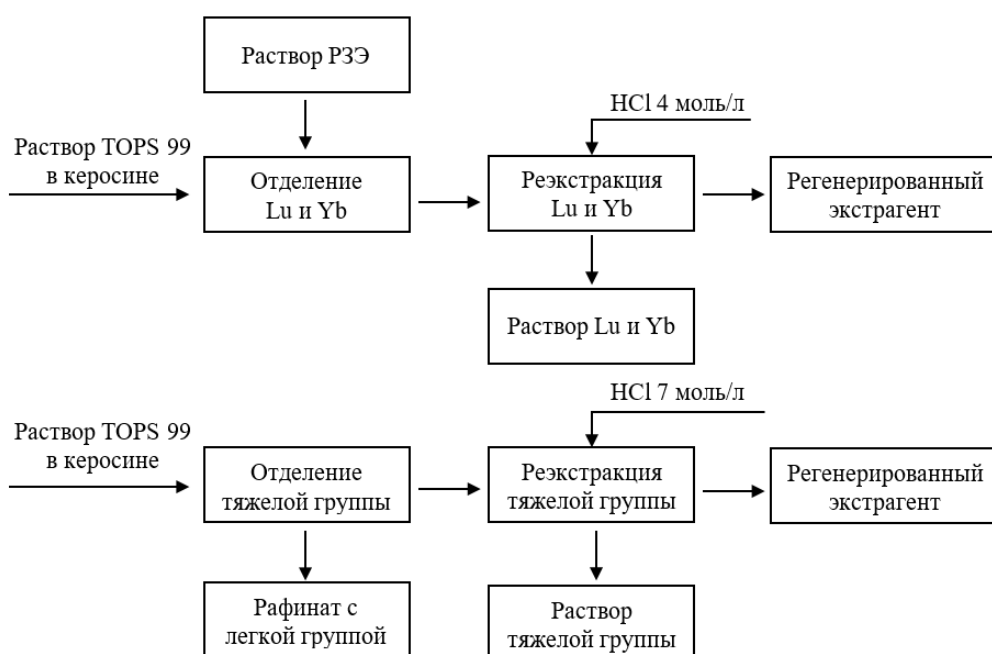


Рисунок 1.2 — Схема разделения лёгкой и тяжёлой групп РЗЭ при помощи TOPS 99 [119]

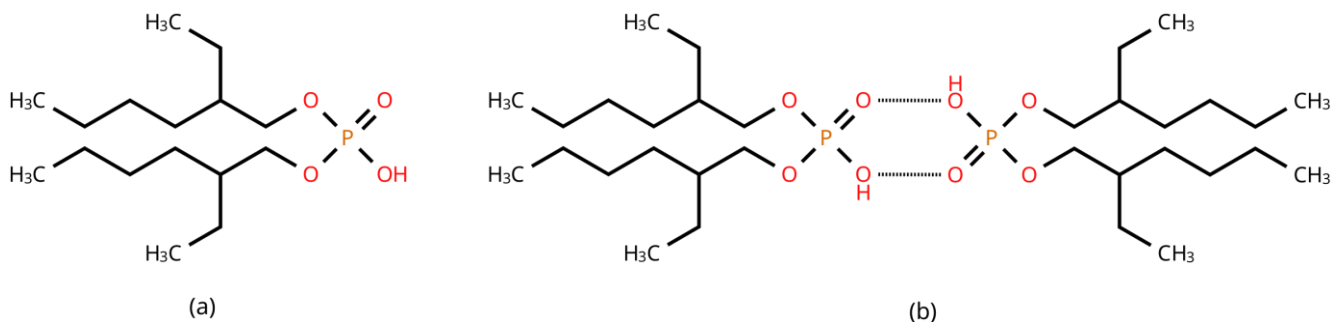
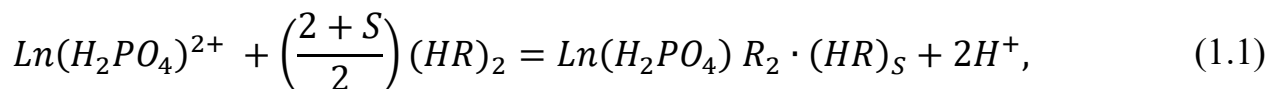


Рисунок 1.3 — Структурные формулы молекулы Д2ЭГФК (а) и её димера (б) [составлено автором]

В слабокислой среде Д2ЭГФК экстрагирует катионы по реакциям катионного обмена, но с увеличением кислотности среды возможно дополнительное присоединение (сольватация) молекул кислоты к катиону металла до его максимального координационного числа. Реакцию можно выразить следующим уравнением (1.1) [2, 3, 39]:



где  $S$  — количество сольватирующих молекул кислоты,

$Ln(H_2PO_4)^{2+}$  — комплексные ионы РЗЭ(III).

Близость физико-химических свойств редкоземельных элементов обуславливает необходимость использования различий в прочности химических связей их соединений для эффективного разделения [1–3].

Лантаноидное сжатие является причиной поляризационного эффекта и более сильного электростатического взаимодействия ионов редкоземельных металлов с лигандами экстрагента, что усиливает ковалентный вклад в сольватный механизм экстракции. Следовательно, элемент с меньшим радиусом образует более прочный органический комплекс, что, в свою очередь, приводит к росту степени его извлечения и позволяет осуществить концентрирование в фазе экстрагента [93].

Основным фактором, влияющим на извлечение РЗЭ из технологической фосфорной кислоты, является концентрация Д2ЭГФК, с увеличением содержания которой наблюдается повышение коэффициентов разделения элементов Yb/Er и Er/Y [39]. РЗЭ с Д2ЭГФК образуют сольватные комплексы разной устойчивости: величины сольватированных с ионами РЗЭ молекул Д2ЭГФК, для Er, Y и Dy равные двум, возрастают до трёх у иттербия. Более прочная связь иттербия с органическим экстрагентом характеризуется наиболее высокими показателями экстракции, извлечение иттербия более 90 % возможно при использовании более низких концентраций экстрагента и больших объёмов водной фазы. Авторами установлена пропорциональность между коэффициентами распределения и степенью извлече-

ния РЗЭ в органическую фазу от порядкового номера элемента, связанная с усилением химического сродства молекул органической кислоты к ионам РЗЭ в ряду лантаноидов.

В работе [106] исследована экстракция трех редкоземельных элементов Nd(III), Dy(III) и Y(III) из раствора соляной кислоты с использованием ди(2-этилгексил) фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Как и ожидалось, степень извлечения металлов растет в ряду Y(III) > Dy(III) > Nd(III). Эффективность экстракции всех трех РЗЭ повышалась по мере увеличения концентрации экстрагента и снижения кислотности. Соотношения распределения РЗЭ для экстрагентов показывают, что комплексы Dy(III), Nd(III) и Y(III) с различной стехиометрией доминируют в зависимости от отношения концентрации РЗЭ к концентрации Д2ЭГФК. При комплексообразовании ионов Nd(III) с Д2ЭГФК в водную фазу выделяется приблизительно 1-2 иона водорода/ионы РЗЭ, а для Y(III) и Dy(III) соответственно 2-3 иона водорода, что указывает на то, что в этих условиях РЗЭ по меньшей мере частично экстрагируется в виде хлоридных комплексов. Результаты также показывают, что Nd(III) образует комплексы в среднем примерно с 1 димером Д2ЭГФК, в то время как тяжелые РЗЭ Dy(III) и Y(III) образуют комплексы в среднем примерно с 2 димерами, что позволяет предположить участие в комплексообразовании димеров и мономеров Д2ЭГФК.

Влияние сопутствующих ионов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) на эффективность извлечения РЗЭ из технологических растворов ЭФК носит избирательный характер. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в концентрациях, характерных для производственных сред, не оказывают существенного влияния на коэффициенты распределения лантаноидов вследствие низкой константы устойчивости их комплексов с фосфорорганическими экстрагентами. Фторид-ионы обладают выраженным ингибирующим эффектом, снижая степень извлечения РЗЭ за счёт образования прочных фторидных комплексов в водной фазе; однако в кислых фосфорнокислых средах фтор преимущественно находится в связанном состоянии (в виде HF,  $\text{H}_2\text{F}^+$  или фторфосфатных анионов), что минимизирует его конкурентное взаимодействие с экстрагентом.

Конкурирующее влияние ионов  $Fe^{3+}$ , способных совместно извлекаться с РЗЭ, существенно снижается при сокращении времени контакта фаз до 2–5 мин: это позволяет уменьшить коэффициент распределения железа с 1,16 до 0,1 без потери эффективности извлечения целевых элементов [38].

### **1.3 Влияние природы растворителя и термодинамика неидеальности систем Д2ЭГФК– растворитель**

При жидкостной экстракции растворитель играет важную роль, оказывая влияние на сродство лантаноида в любой фазе (водной или органической). Эта роль определяется физическими свойствами растворителей включая удельный вес, вязкость, диэлектрическую проницаемость и параметры растворимости. Например, вязкость экстрагента часто снижает эффективность экстракции, что приводит к ингибированию чистых реагентов (как таковых). В качестве инертных растворителей, позволяющих значительно снизить вязкость органического раствора и ускорить расслоение фаз, чаще всего выбирают органические жидкости алифатического и ароматического содержания.

Именно молекулярные взаимодействия и отклонения от идеального поведения определяют макроскопические параметры экстракции: коэффициенты распределения, селективность и кинетику массопереноса. Количественное описание неидеальности таких систем создаст теоретическую базу для рационального подбора состава органической фазы и оптимизации технологических режимов извлечения редкоземельных элементов.

В работе [26] систематически исследовано влияние природы органического растворителя на эффективность экстракции неодима и диспрозия из солянокислых растворов с использованием Д2ЭГФК. В качестве объектов сравнения рассмотрены 11 растворителей различной химической природы: алифатические (н-додекан, фракции «Шелл», полученные по технологии GTL: GS190, GS215, GS250, «Шелл Флюид» G70, «ШеллСол» D70, D80), смешанные алифатически-ароматические («ШеллСол» 2325, 2046AR) и ароматические (толуол, «ШеллСол» A150). Установлено, что алифатические растворители способствуют повышению коэффициентов

распределения РЗЭ благодаря низкой диэлектрической проницаемости, смещающей равновесие экстракции в сторону органической фазы. Ароматические растворители, напротив, характеризуются несколько сниженной экстракционной способностью, однако обеспечивают улучшенное фазовое расслоение за счёт подавления образования устойчивых эмульсий и гелеобразных структур. Максимальное значение коэффициента разделения  $\beta_{Dy/Nd}$  достигнуто при использовании ароматического растворителя «ШеллСол» А150, что авторы связывают с оптимальным балансом полярности и сольватационных свойств среды. Таким образом, варьирование соотношения алифатических и ароматических компонентов в растворителе позволяет целенаправленно регулировать физико-химические характеристики экстракционной системы, адаптируя её под конкретные технологические задачи с учётом доступности реагентов.

В работе [21] исследовано влияние природы органического растворителя на эффективность экстракции РЗЭ с использованием трёх кислых фосфорорганических реагентов: Д2ЭГФК, РС88А и Суанех 272. В качестве объектов сравнения рассмотрены пять растворителей различной полярности: алифатические (н-гептан, Eххsol D80), нафтеновый (циклогексан) и ароматические (ксилол, толуол), при двух концентрациях экстрагента (0,1 и 0,8 моль/л). Установлено, что алифатические растворители обеспечивают более высокие коэффициенты распределения РЗЭ по сравнению с ароматическими аналогами. Максимальная эффективность извлечения достигнута для систем с низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon \approx 1,92-1,98$ ), характерной для н-гептана и Eххsol D80. Экспериментально подтверждена закономерность снижения эффективности экстракции в ряду: Eххsol D80 > н-гептан > циклогексан > ксилол > толуол, что коррелирует с уменьшением неполярности среды и усилением сольватационных взаимодействий экстрагента с ароматическим растворителем.

Анализ физико-химических параметров органических растворителей показывает, что эффективность экстракции РЗЭ определяется комплексом взаимосвязанных характеристик: диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ), полярностью и вязкостью. Алифатические углеводороды с низкой диэлектрической проницаемостью

( $\epsilon \approx 2,0$ ) и низкой полярностью способствуют смещению равновесия катионообменной экстракции в сторону органической фазы, обеспечивая более высокие коэффициенты распределения РЗЭ. Ароматические растворители, характеризующиеся повышенной полярностью ( $\epsilon \approx 2,4-2,5$ ) и способностью к  $\pi$ -взаимодействиям, модифицируют сольватационную оболочку экстрагента, что может влиять на селективность разделения смежных лантаноидов.

На основании измерения скорости распространения ультразвука в среде, плотности, вязкости и акустического импеданса растворов проводилась оценка межмолекулярного взаимодействия Д2ЭГФК с молекулами растворителей. Так для толуола и пара-ксилола было выявлено размещение молекул растворителей в междузлиях крупных молекул Д2ЭГФК, образующих упорядоченную структуру [46, 48].

Более сильное межмолекулярное взаимодействие наблюдается между молекулами Д2ЭГФК и толуола по сравнению с пара-ксилолом, что объясняется более высокими значениями дипольного момента и диэлектрической проницаемостью толуола. Гидроксильная группа экстрагента взаимодействует с  $\pi$ -электронами бензольного кольца молекулы растворителя, в то время как взаимодействие между фосфорильной и метильной группами уменьшается с увеличением количества  $\text{CH}_3$ -групп (для пара-ксилола) [48].

Высокое значение дипольного момента Д2ЭГФК ( $\mu = 2,74$  Д) [40] способствует созданию индуцированных диполей в неполярном окружении, которые меняют свое направление за счет вращения молекул экстрагента. Дипольно-индуцированное взаимодействие между Д2ЭГФК и коротко-цепочечными алканами за счет  $\text{O}^{\delta-}$  активной группы  $\text{P} = \text{O}$  в Д2ЭГФК и  $\text{H}^{\delta+}$  н-алканов уменьшается с увеличением длины цепи н-алкана. Причем сила взаимодействия Д2ЭГФК с н-алканами относительно выше, чем с другими неполярными растворителями: бензол, четыреххлористый углерод, циклогексан [47]. Добавление неполярных молекул приводит к разрушению ассоциатов Д2ЭГФК, высвобождая, таким образом, несколько диполей, которые могут взаимодействовать с индуцированными диполями неполярных молекул [45]. Увеличение длины углеводородной цепи растворителя, как и

увеличение его полярности приводит к изменению диполь-дипольного и ван-дер-ваальсова взаимодействия, тем самым внося вклад в изменение объема раствора, причем влияние длины углеводородной цепи оказывается сильнее [90, 126].

В качестве растворителя для ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в процессе экстракции чаще всего используют керосин, как наиболее доступный и инертный по отношению к компонентам фосфорнокислых растворов с низким значением pH, что крайне важно при условии сохранения состава технологической фосфорной кислоты постоянным [104, 105, 108].

Установленные закономерности влияния природы растворителя на экстракционные характеристики носят преимущественно качественный характер. Для перехода от эмпирических корреляций к точному термодинамическому моделированию необходимо ввести количественные параметры, отражающие отклонение органической фазы от идеального поведения.

В литературе представлены разрозненные попытки количественной оценки неидеальности различными методами. В работе [22] изопиестическим методом была определена степень ди- и тримеризации Д2ЭГФК в октане. Авторы исходили из предположения о том, что экстрагент находится в растворе в форме димера, а с увеличением его концентрации – тримеризуется. Предположение было основано на результатах предыдущих исследований авторов по экстракции железа. Полученные результаты подтвердили гипотезу, однако степень тримеризации оказалась существенно ниже ожидаемой. Авторами был сделан вывод о том, что более корректным описанием системы Д2ЭГФК-растворитель будет использование коэффициентов активности вместо степени ассоциации. Однако в качестве стандартного выбран раствор трифенилметана в октане, данные об оценке идеальности которого не приводятся, что делает полученные значения коэффициентов активности не вполне обоснованными.

Авторами [109] с помощью статических измерений дифференциального давления пара показано, что средняя степень полимеризации Д2ЭГФК – NaД2ЭГФК в растворе бензола увеличивается по мере увеличения доли NaД2ЭГФК до тримера

вида  $NaA \cdot 3HA$  (где  $A=D2ЭФГК$ ). Причину увеличения степени ассоциации авторы объясняют возможным извлечением воды в органическую фазу.

Результат тримеризации экстрагента в растворах, не содержащих воду, вызывает сомнения, поскольку в других работах, посвященных определению коэффициентов активности  $D2ЭФГК$ , данный результат не подтвердился.

В работе [49] методом жидкостно-жидкостного распределения ионов  $Eu^{+3}$ ,  $Tm^{+3}$  и  $Ca^{2+}$  определены коэффициенты активности  $D2ЭФГК$  в *n*-додекане в диапазоне концентраций  $10^{-3}$ – $1$  моль/л. Авторы интерпретировали наблюдаемые отклонения от идеального поведения через участие димерных форм экстрагента в процессе комплексообразования с металлами. Установлено, что вклад в неидеальность системы вносит слабое диполь-дипольное взаимодействие между полярными группами  $D2ЭФГК$  и молекулами *n*-додекана, которое стабилизирует димерную структуру экстрагента в органической фазе. При этом авторы отмечают, что учёт коэффициентов активности позволяет более корректно описать экстракционные равновесия по сравнению с моделями, основанными исключительно на стехиометрии ассоциации.

В работе [64] неидеальность  $D2ЭФГК$  исследована осмометрическим методом в растворах с додеканом, циклооктаном и толуолом, значения коэффициентов активности компонентов рассчитаны по модели регулярных растворов Скэтчарда и Хильдебранда и уравнениям Маргулеса.

Расчет коэффициентов активности  $D2ЭФГК$  в растворах с додеканом, циклооктаном и толуолом на основании данных о растворимости веществ с использованием теории регулярных растворов опубликован в работе [63].

Как известно, для корректного применения теории регулярных растворов различия в энергиях взаимодействия однородных и разнородных молекул в растворе должны быть невелики [59]. Также и размеры частиц не должны сильно отличаться друг от друга. Оба этих утверждения плохо согласуются с фактами. Так молярные объемы рассматриваемых соединений ( $D2ЭФГК$ , додекан, толуол и цик-

лооктан) существенно отличаются друг от друга (330, 226, 106, 134 см<sup>3</sup> соответственно). Таким образом, применение теории регулярных растворов тоже не выглядит обоснованным.

В работе [65] определены коэффициенты активности гексана по зависимости давления его насыщенного пара от мольной доли Д2ЭГФК в нем. На основании литературных данных о существовании Д2ЭГФК в форме димера, рассчитаны коэффициенты активности гексана при условии образования димерами Д2ЭГФК идеального раствора в нем.

Таким образом, существующие исследования, посвящённые определению коэффициентов активности в системе Д2ЭГФК–углеводородный растворитель носят фрагментарный характер и охватывают лишь отдельные области концентраций и ограниченный набор растворителей. Это касается как экспериментальных значений коэффициентов активности, так и методических подходов к их определению, которые зачастую базируются на упрощающих допущениях (идеальность эталонных систем, применимость теории регулярных растворов к компонентам с существенно различающимися молярными объёмами). В результате к настоящему времени отсутствует верифицированная термодинамическая модель, способная адекватно описывать неидеальность органической фазы в промышленно значимых условиях. Разработка комплексной экспериментальной методики определения коэффициентов активности обоих компонентов бинарной смеси «Д2ЭГФК – растворитель» во всей области составов, а также создание на её основе математической модели, учитывающей реальную структуру ассоциатов экстрагента и специфические межмолекулярные взаимодействия, позволит устранить указанные пробелы и обеспечит строгую физико-химическую базу для прогнозирования экстракционных равновесий в многокомпонентных системах.

#### **1.4 Экспериментальные методы определения коэффициентов активности**

Существует две принципиально отличные группы методов определения коэффициентов активности: 1) прямые методы, основанные на изучении свойств того

вещества, активности и коэффициенты активности которого определяются; 2) косвенные методы определения коэффициентов активности, основанные на изучении свойств растворителя.

К прямым методам относится определение коэффициентов активности: 1) по давлению пара растворенного вещества; 2) по распределению между двумя несмешивающимися жидкими фазами; 3) по распределению вещества между жидкой и поверхностными фазами (адсорбция); 4) по электродвижущей силе цепей без переноса и с переносом.

Все косвенные методы определения коэффициентов активности основаны на связи активности растворенного вещества и растворителя по уравнению Гиббса – Дюгема – Маргулеса – Льюиса (при  $T, p = \text{const}$ ) (1.2):

$$x_1 d \cdot \ln \gamma_1 + x_2 d \cdot \ln \gamma_2 = 0 \quad (1.2)$$

где индексы 1 и 2 обозначают растворитель и растворенное вещество соответственно;

$x$  – мольная доля вещества в растворе;

$\gamma$  – коэффициенты активности.

Величины  $\gamma_1$  можно установить на основании исследования любых термодинамических свойств растворителя. К таким свойствам относится, прежде всего: 1) давление насыщенного пара растворителя; 2) понижение температуры замерзания растворителя; 3) повышение температуры кипения растворителя; 4) осмотическое давление.

## **1.4.1 Прямые методы измерения коэффициентов активности**

### **1.4.1.1 Определение коэффициентов активности**

#### **по давлению растворенного вещества**

Метод газовой хроматографии используется для определения растворимости малорастворимых веществ, обладающих значительной летучестью. Этот метод основан на анализе паровой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью, на изучении зависимости состава паровой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью,

от концентрации растворителя. При этом требуется определить значение давления пара чистого растворителя.

Коэффициент активности определяется по уравнению (1.3):

$$y = \frac{p_v}{p_T} = \gamma_x \frac{p_v}{p_T}, \quad (1.3)$$

где  $p_v$  – парциальное давление растворенного вещества над раствором;

$p_T$  – общее давление,

$\gamma$  – коэффициент активности летучего вещества;

$x$  – мольная доля летучего вещества в жидкой фазе.

Хроматографические методы (газовая хроматография, инверсная газовая хроматография) широко применяются для определения коэффициентов активности летучих компонентов [35, 87, 101, 103, 127]. Метод основан на анализе паровой фазы, находящейся в равновесии с жидким раствором, и расчёте  $\gamma$  через удерживание стандартных зондов или измерение парциальных давлений.

Преимуществами подхода являются высокая точность при определении коэффициентов активности, возможность анализа большого числа систем и прямой расчёт избыточных термодинамических функций ( $\Delta H^E$ ,  $\Delta S^E$ ,  $\Delta G^E$ ) из температурной зависимости коэффициентов активности [87, 103]. Кроме того, на основе коэффициентов активности могут быть оценены параметры селективности разделения бинарных смесей и параметры растворимости Гильдебранда, что полезно для прогноза экстракционной способности [35, 103].

Однако для системы Д2ЭГФК–углеводородный растворитель метод имеет существенные ограничения, так как он применим только к летучим компонентам: в данной системе это позволяет определить активность растворителя (н-додекана, керосина), но не самого нелетучего экстрагента [101, 127].

#### **1.4.1.2 Определение коэффициентов активности по распределению между двумя несмешивающимися жидкими фазами**

К рассмотренному выше методу принципиально близок метод определения коэффициентов активности по распределению вещества между двумя жидкими несмешивающимися фазами. Чаще всего исследуют распределение между водной и

неводной фазами. Поскольку несмешивающихся жидкостей не существует, и взаимная растворимость часто изменяется, этот способ не является достаточно точным. Но в ряде случаев, например, в системах четыреххлористый углерод – вода или бензол – вода, взаимная растворимость невелика, что позволяет использовать данный метод с достаточной точностью.

Отношение активностей вещества в неводной фазе к активности в водной фазе является величиной постоянной (1.4):

$$\frac{a_{\text{орг}}^*}{a_{\text{водн}}} = \text{const} = K_0 = \frac{C_{\text{орг}} \gamma_{\text{орг}}^*}{C_{\text{водн}} \gamma_{\text{водн}}} \quad (1.4)$$

где  $a_{\text{орг}}^*$  – активность распределяющегося вещества в органической фазе;

$a_{\text{водн}}$  – активность распределяющегося вещества в водной фазе;

$K_0$  – термодинамическая константа распределения;

$C_{\text{орг}}$  и  $C_{\text{водн}}$  – концентрации вещества в органической и водной фазах;

$\gamma_{\text{орг}}^*$  и  $\gamma_{\text{водн}}$  – коэффициенты активности вещества в органической и водной фазах.

Следует отметить, что концентрационный коэффициент распределения  $K = c_{\text{нв}}/c_{\text{в}}$  не остается постоянным, в отличие от термодинамической константы распределения. Константы  $K_0$  и  $K$  отличаются множителем, представляющим собой отношение коэффициентов активности  $\gamma_{\text{нв}}^*/\gamma_{\text{в}}$ .

В работе [49] данный подход был применён для определения коэффициентов активности ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в н-додекане с использованием ионов-зондов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). Авторы показали, что отклонения от идеального поведения в системе «Д2ЭГФК–н-додекан» могут быть интерпретированы через участие димерных форм экстрагента в процессе комплексообразования, а вклад слабого диполь-дипольного взаимодействия между молекулами экстрагента и растворителя стабилизирует димерную структуру в органической фазе.

В работе [55] коэффициенты распределения полиароматических соединений в системе гексан–ацетонитрил были использованы как дополнительный аналитический признак для идентификации углеводородов методом ГХ-МС. Хотя данная работа ориентирована на аналитические задачи, представленный подход демонстрирует универсальность метода жидкостно-жидкостного распределения для

оценки термодинамических параметров в бинарных системах с ограниченной взаимной растворимостью.

Важным методическим аспектом является различие в поведении электролитов и неэлектролитов: при одинаковых концентрациях коэффициенты активности неэлектролитов в органических средах, как правило, ближе к единице, что в ряде случаев позволяет аппроксимировать их активность концентрацией. Однако для кислых фосфорорганических экстрагентов, склонных к ассоциации, такое упрощение недопустимо без предварительной верификации.

По сравнению с методами, основанными на измерении давления пара, метод жидкостно-жидкостного распределения обладает двумя ключевыми преимуществами: (1) применим к нелетучим компонентам (таким как Д2ЭГФК); (2) обеспечивает более высокую точность определения концентраций в разбавленных растворах за счёт использования высокочувствительных аналитических методов (атомно-абсорбционной спектрометрии, оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгено-флуоресцентного анализа). Основным ограничением метода является необходимость учёта взаимной растворимости фаз: пренебрежение этим фактором, особенно при повышении концентрации распределяемого вещества, может приводить к систематическим погрешностям в определении коэффициентов активности.

#### **1.4.1.3 Определение коэффициентов активности по распределению вещества между жидкой и поверхностной фазами (адсорбция)**

Метод основан на определении коэффициентов активности водного раствора неэлектролита в присутствии электролита.

Влияние добавок солей можно проследить по изменению поверхностных свойств раствора. Поверхностный слой можно рассматривать как некоторую самостоятельную фазу, отличную от остального объема фазы. Увеличение количества молекул в поверхностном слое снижает поверхностное натяжение растворов.

В данном методе коэффициент активности неэлектролита в растворе принимают равным единице, а равному поверхностному натяжению соответствует равная активность вещества, из этого следует соотношение (1.5):

$$\gamma_2 = \frac{c_1}{c_2} \quad (1.5)$$

где  $\gamma_2$  – коэффициент активности неэлектролита в растворе с добавкой электролита (соли);

$c_1$  – концентрация неэлектролита в исходном (эталонном) растворе без соли, при которой достигается определённое значение поверхностного натяжения  $\sigma$ ;

$c_2$  – концентрация неэлектролита в исследуемом растворе с добавкой соли, при которой достигается то же самое поверхностное натяжение  $\sigma$ .

Влияние добавки соли может быть так же оценено по изменению величины адсорбции, то есть по распределению веществ между раствором и адсорбционным объемом твердой фазы, и по повышению адсорбции вещества при добавлении соли. Этот прием аналогичен определению коэффициентов активности по изменению поверхностного натяжения.

Преимуществами подхода являются относительная простота эксперимента, возможность изучения температурной зависимости и информативность для систем с выраженной поверхностной активностью. В работах [56, 132] показано, что анализ бинарных смесей ПАВ позволяет количественно оценить параметры межмолекулярного взаимодействия (параметр  $\beta$ ) и отклонение от идеального смешения.

Однако для системы Д2ЭГФК – углеводородный растворитель метод имеет существенные ограничения. Во-первых, методика разработана для определения коэффициентов активности на границе раздела фаз вода–воздух, тогда как экстракция происходит на границе вода–органика, где межфазное натяжение зависит от взаимной растворимости фаз и ионного состава водного раствора. Во-вторых, тензиометрия характеризует поведение системы на границе раздела, тогда как коэффициенты активности в объёме органической фазы определяются агрегацией Д2ЭГФК в димеры и мультимеры. В-третьих, присутствие примесей в технологических растворах ЭФК ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , фосфаты) может конкурировать с экстрагентом за адсорбционные центры, искажая результаты.

Тем не менее, методологические подходы, разработанные в указанных работах (термостатирование, расчёт параметров адсорбции, оценка взаимодействия

компонентов смеси), могут быть использованы как вспомогательный инструмент для качественной оценки влияния природы растворителя на поверхностные свойства системы Д2ЭГФК – растворитель.

#### 1.4.1.4 Определение коэффициентов активности по электродвижущей силе цепей

Следующий прямой метод определения коэффициентов активности – метод электродвижущих сил, обусловленный зависимостью потенциала электрода от активности ионов в растворе.

Согласно уравнению Нернста (1.6):

$$E = E_0 - \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i'}{a_i''}, \quad (1.6)$$

где  $E$  – электродвижущая сила (ЭДС) в электрохимической ячейке (В);

$E_0$  – стандартная ЭДС, зависящая от применяемых в ячейке электродов, температуры и не зависящая от концентрации электролита (В);

$R$  – универсальная газовая постоянная  $\left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}\right)$ ;

$T$  – температура (К);

$\frac{a_i'}{a_i''}$  – отношение активностей потенциалопределяющего иона по обе стороны мембраны;

$F$  – постоянная Фарадея ( $\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$ );

$z_i$  – заряд иона в единицах заряда протона.

Трудности в определении коэффициентов активности заключаются в том, что неизвестна величина  $E_0$ . Для ее нахождения нужно подобрать условия, при которых значение  $\gamma_{\pm}$  ( $a_{\pm} = c\gamma_{\pm}$ ) было бы равно единице, то есть, чем больше будет разбавлен раствор, тем ближе член  $\lg \gamma_{\pm}$  к нулю.

Метод электродвижущей силы широко применяется для определения средних ионных коэффициентов активности в водных электролитных системах и расплавленных солях [89, 92, 122]. Его преимущества включают высокую точность, прямое измерение термодинамической активности и возможность прогноза фазовых равновесий.

Однако для системы «Д2ЭГФК – углеводородный растворитель» применение ЭДС-метода принципиально ограничено: (1) Д2ЭГФК является молекулярным соединением, не участвующим в обратимых электродных реакциях; (2) неполярные углеводородные разбавители ( $\epsilon \approx 2,0$ ) не обеспечивают ионной проводимости, необходимой для функционирования электрохимической ячейки; (3) неидеальность в данной системе обусловлена молекулярной ассоциацией (димеризацией экстрагента), а не электростатическими ион-ионными взаимодействиями, для которых разработан ЭДС-метод.

## 1.4.2 Косвенные методы измерения коэффициентов активности

### 1.4.2.1 Определение коэффициентов активности по давлению насыщенного пара растворителя

Метод основан на том, что активность растворителя в смеси с определяемым веществом может быть определена из отношения давления насыщенного пара летучего компонента над раствором ( $p_1$ ) и давления насыщенного пара чистого растворителя ( $p_1^0$ ). Давление пара летучего растворителя (1) при добавлении к нему нелетучего соединения – экстрагента (2) – уменьшается. Предполагается, что равновесный пар представляет собой идеальный газ, тогда активность растворителя в растворе определяется выражением (1.7):

$$a_1 = \frac{p_1}{p_1^0}, \quad (1.7)$$

где  $a_1$  – активность растворителя;

$p_1$  – давление насыщенного пара над раствором;

$p_1^0$  – давление насыщенного пара чистого растворителя при температуре опыта.

Коэффициент активности определяется по формуле (1.8):

$$a_1 = \gamma_1 \cdot x_1, \quad (1.8)$$

где  $\gamma_1$  – коэффициент активности растворителя;

$x_1$  – мольная доля растворителя в растворе.

Экспериментальные исследования парожидкостного равновесия в органических системах опираются на строгие протоколы измерений, включающие дегазацию проб, учёт неидеальности паровой фазы и проверку термодинамической согласованности данных [34]. Для систем с низколетучими компонентами в литературе описаны модификации эффузионных методик, позволяющие регистрировать малые давления пара над растворами органических веществ [13]. Обработка полученных изотерм традиционно сопровождается расчётом парциальных термодинамических функций, что даёт возможность количественно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в отклонение растворов от идеального поведения [142]. Применительно к системам на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты установлено, что смешение Д2ЭГФК с углеводородными растворителями сопровождается положительными отклонениями от закона Рауля, причём степень неидеальности определяется как концентрацией экстрагента, так и его склонностью к межмолекулярной ассоциации в неполярной среде [84].

Вместе с тем, применение метода имеет ряд ограничений, обусловленных физико-химическими характеристиками исследуемых систем. В первую очередь, метод применим только к летучим компонентам, что делает невозможным прямое определение коэффициента активности нелетучего вещества; в таких случаях активность второго компонента может быть рассчитана лишь косвенно через уравнение Гиббса–Дюгема, что требует дополнительной верификации результатов. Достижение истинного парожидкостного равновесия может требовать значительного времени, особенно для вязких систем или растворов, склонных к образованию метастабильных состояний, что снижает производительность метода. Присутствие даже следовых количеств летучих примесей или неучет взаимной растворимости компонентов может существенно исказить результаты, что требует строгого контроля чистоты реагентов и состава системы [84, 142]. Для систем с очень низким давлением пара ( $< 10^{-2}$  кПа) погрешность измерений увеличивается, что снижает надёжность данных в области высоких концентраций нелетучего компонента [34]. Кроме того, при высоких давлениях или для систем с сильными межмолекуляр-

ными взаимодействиями в паровой фазе требуется введение поправок через вириальные коэффициенты, что усложняет обработку экспериментальных данных [142].

Несмотря на перечисленные ограничения, метод измерения давления насыщенного пара остаётся надёжным инструментом для определения коэффициентов активности летучих растворителей в системах с нелетучими компонентами. В работах, посвящённых изучению парожидкостного равновесия в органических системах, показано, что сочетание точных протоколов измерений с термодинамическим моделированием позволяет получать достоверные данные, необходимые для параметризации моделей экстракционных процессов [13, 84]. При этом для полного описания термодинамических свойств многокомпонентных систем целесообразно комбинировать данный подход с другими экспериментальными методиками, что обеспечивает взаимную проверку результатов и повышает надёжность получаемых термодинамических характеристик.

#### **1.4.2.2 Определение коэффициентов активности по понижению температуры замерзания растворителя**

Криоскопический метод, как и другие косвенные подходы, базируется на использовании уравнения Гиббса–Дюгема–Маргулеса–Льюиса, связывающего активности компонентов в равновесных фазах. В данном методе активность растворителя определяется через измерение температуры его кристаллизации из раствора.

Процесс перехода жидкого растворителя в твёрдое состояние при постоянном давлении сопровождается выделением теплоты фазового перехода и протекает при постоянной температуре для чистого вещества. При введении нелетучего растворённого вещества химический потенциал растворителя в жидкой фазе понижается, что приводит к смещению равновесия жидкость–твёрдая фаза в область более низких температур. Величина этого смещения (криоскопическое понижение) количественно связана с активностью растворителя.

В методе рассматривается бинарный жидкий раствор, находящийся в равновесии с твёрдой фазой чистого растворителя. В качестве стандартного состояния

для растворителя в обеих фазах принимается состояние чистого вещества при тех же температуре и давлении. Если растворитель кристаллизуется в чистом виде (без образования твёрдых растворов), условие равновесия записывается в виде уравнения (1.9):

$$\ln a_1^{\text{ж}} = -\frac{\Delta H_0^{\text{пл}}(T_0 - T)}{RT_0T} \simeq -\frac{\Delta H_0^{\text{пл}}(T_0 - T)}{RT_0^2} \quad (1.9)$$

где  $T_0$  – температура кристаллизации чистого растворителя;

$\Delta H_0^{\text{пл}}$  – мольная энтальпия плавления чистого растворителя при температуре  $T_0$ ;

$T$  – температура замерзания раствора.

Криоскопические подходы применяются для оценки термодинамических свойств растворов различной природы. В работе [36] активность воды в растворах органических соединений определяли по понижению температуры замерзания, установив корреляцию между криоскопическими сдвигами и термодинамическими функциями смещения. Авторы [100] исследовали влияние тетраалкиламмониевых хлоридов на температуру плавления ионных жидкостей, показав возможность регулирования фазовых равновесий варьированием природы органического катиона.

К преимуществам криоскопического метода следует отнести возможность работы с нелетучими компонентами, относительно простую экспериментальную реализацию и высокую чувствительность при определении малых отклонений от идеальности в разбавленных растворах. Метод позволяет получать данные о термодинамической активности растворителя в широком температурном интервале, что создаёт основу для расчёта парциальных избыточных функций.

Вместе с тем, применение метода ограничено: во-первых, криоскопическое понижение должно быть измеримо, но невелико (обычно  $\Delta T < 2-3$ ), что требует высокой точности термостатирования и регистрации температуры. Во-вторых, метод предполагает кристаллизацию растворителя в чистом виде; образование твёрдых растворов, сольватов или стеклообразных состояний искажает результаты. В-третьих, для вязких органических сред (характерных для систем с Д2ЭГФК) возможны эффекты переохлаждения и кинетические затруднения при достижении равновесия жидкость–твёрдая фаза. Наконец, расчёт коэффициента активности

растворённого вещества требует численного интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема, что накапливает погрешность экспериментальных данных.

### 1.4.2.3 Определение коэффициентов активности по повышению температуры кипения растворителя

Уравнение для расчета активности растворителя по данным об изменении температуры кипения имеет вид уравнения (1.10):

$$\ln a_1^{\text{ж}} = \frac{\Delta H_0^{\text{исп}} (T_0^{\text{исп}} - T)}{RT_0^{\text{исп}} T} \simeq \frac{\Delta H_0^{\text{исп}} (T_0^{\text{исп}} - T)}{R(T_0^{\text{исп}})^2} \quad (1.10)$$

где  $T_0^{\text{исп}}$  – температура кипения чистого растворителя;

$\Delta H_0^{\text{исп}}$  – мольная энтальпия испарения чистого растворителя при температуре  $T_0$ ;

$T$  – температура кипения раствора.

Соотношение получено в предположении, что все компоненты раствора, кроме растворителя, являются нелетучими, и, допущении, о незначительной зависимости энтальпии растворения от температуры.

В работе [129] исследованы фазовые равновесия жидкость–пар для тройных систем, образованных *n*-пропанолом, *n*-бутанолом и *n*-алкилэтанатами; авторы установили закономерности влияния природы спирта и сложного эфира на отклонение растворов от идеального поведения. В исследовании [69] получены экспериментальные данные по парожидкостному равновесию для водных растворов аминокосодержащих соединений с последующей аппроксимацией результатов моделью UNIQUAC, что позволило оценить параметры межмолекулярного взаимодействия в изученных системах.

К преимуществам эбуллиоскопического метода следует отнести относительную простоту реализации для бинарных систем с одним летучим компонентом и возможность изучения температурной зависимости активности растворителя при варьировании внешнего давления. Прямая связь измеряемого повышения температуры кипения с термодинамическими функциями через уравнение Клаузиуса–Клапейрона обеспечивает возможность расчёта парциальных избыточных энтальпий и энтропий смешения. В работах [69, 129] продемонстрирована эффективность метода для описания фазовых равновесий в системах, содержащих спирты, сложные

эффиры и азотсодержащие соединения, что подтверждает его универсальность для широкого класса органических сред.

Однако, применение эбуллиоскопического подхода ограничено системами, в которых хотя бы один компонент обладает измеримой летучестью в исследуемом температурном интервале; для нелетучих веществ (как Д2ЭГФК) метод даёт информацию только об активности растворителя, а расчёт активности нелетучего компонента требует привлечения дополнительных соотношений, таких как уравнение Гиббса–Дюгема, или использования групповых моделей. Точность измерений снижается при необходимости учёта неидеальности паровой фазы и возможного термического разложения компонентов при повышенных температурах. Кроме того, метод чувствителен к наличию примесей и требует обеспечения истинного фазового равновесия, что усложняет его применение к многокомпонентным экстракционным системам с высокой вязкостью органической фазы.

#### 1.4.2.4 Определение коэффициентов активности по изменению осмотического давления

Осмотическое равновесие чистого растворителя с неидеальным раствором описывается уравнением (1.11):

$$\pi = -\frac{RT}{V_1^*} \ln a_1 \quad (1.11)$$

где  $a_1$  и  $V_1^*$  – соответственно активность и парциальный мольный объем растворителя в растворе.

Уравнение позволяет рассчитать активность растворителя в растворе, если известны осмотическое давление  $\pi$  и парциальный мольный объем растворителя. Метод наиболее эффективен для систем с нелетучим растворённым веществом и летучим растворителем, где измеряемая величина прямо связана с активностью растворителя через фундаментальные термодинамические соотношения.

В работах [63, 64] методом парофазной осмометрии исследованы коэффициенты активности димера ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты в ряде органических растворителей (толуол, н-додекан, циклооктан). Авторы показали, что отклонения растворов от идеального поведения зависят как от природы растворителя, так и от

концентрации экстрагента; для описания полученных данных применяли модель Гильдебранда–Скетчарда и уравнения Маргулеса. В исследовании [5] осмометрический подход адаптирован для изучения коэффициентов активности низкомолекулярных компонентов в набухающих полимерных матрицах; полученные результаты демонстрируют возможность учёта специфических межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных средах.

Осмометрия обеспечивает прямое измерение активности растворителя в широком диапазоне концентраций, включая области, близкие к чистому компоненту. Метод относительно прост в экспериментальной реализации, не требует сложного оборудования и позволяет работать с нелетучими растворёнными веществами, что особенно важно для систем с фосфорорганическими экстрагентами. Парофазная осмометрия характеризуется высокой чувствительностью при малых концентрациях растворённого вещества и возможностью изучения температурной зависимости активности.

Точность измерений снижается при высоких концентрациях нелетучего компонента из-за уменьшения осмотического эффекта и влияния неидеальности паровой фазы. Метод требует тщательной калибровки по эталонным системам и учёта возможных эффектов ассоциации или агрегации растворённого вещества, которые могут искажать интерпретацию данных. Для систем с вязкими органическими средами (характерными для концентрированных растворов Д2ЭГФК) достижение истинного равновесия пар–жидкость может требовать значительного времени, что усложняет эксперимент. Кроме того, осмометрия даёт информацию преимущественно об активности растворителя; расчёт активности нелетучего компонента требует привлечения дополнительных термодинамических соотношений (уравнение Гиббса–Дюгема) или модельных представлений.

#### **1.4.2.5 Определение коэффициентов активности изопиестическим методом**

Изопиестический метод основан на уравнивании химических потенциалов двух растворов, находящихся в замкнутом сосуде. Согласно закону Рауля, в случае использования растворов различных концентраций давление насыщенного пара над ними будет различным. Однако если поместить эти растворы в закрытый сосуд,

давление насыщенных паров над ними будет выравниваться за счет испарения растворителя из раствора с большим давлением пара (меньшей концентрацией вещества) и конденсации в растворе с меньшим давлением пара (большей концентрацией вещества). Таким образом, в закрытом сосуде устанавливается равновесие между двумя растворами: вещество (2) + растворитель (1) и вещество (3) + растворитель (1), активность которого известна. Метод особенно эффективен для систем с нелетучими растворёнными веществами, где прямое измерение давления пара затруднено.

В работе [22] изопиестическим методом определены коэффициенты активности Д2ЭГФК в н-октане при добавлении три-н-октилфосфинооксида (ТПО); показано, что введение нейтрального соэкстрагента изменяет степень отклонения системы от идеальности, что авторы связывают с образованием ассоциатов между кислым и нейтральным фосфорорганическими компонентами. В исследованиях [41, 76] метод адаптирован для многокомпонентных водно-солевых систем: определены осмотические и парциальные коэффициенты активности электролитов с последующей аппроксимацией результатов расширенными моделями ион-ионного взаимодействия. Представленные в этих работах результаты достижения изопиестического равновесия и обработки экспериментальных данных демонстрируют универсальность подхода для систем различной химической природы.

Изопиестический метод обеспечивает прямое измерение активности растворителя в широком диапазоне концентраций, включая области, близкие к насыщенным растворам. Метод не требует сложного оборудования для измерения низких давлений пара и позволяет работать с нелетучими компонентами, что особенно важно для систем с фосфорорганическими экстрагентами. Относительная простота экспериментальной реализации и возможность изучения многокомпонентных систем делают метод привлекательным для термодинамического описания экстракционных процессов.

Достижение изопиестического равновесия может требовать значительного времени (до нескольких суток), особенно для вязких органических сред, характер-

ных для концентрированных растворов Д2ЭГФК. Метод даёт информацию преимущественно об активности растворителя; расчёт активности нелетучего компонента требует привлечения дополнительных термодинамических соотношений (уравнение Гиббса–Дюгема) или модельных представлений. Точность измерений снижается при малых концентрациях растворённого вещества из-за уменьшения разности давлений пара между эталонным и исследуемым растворами. Кроме того, точность результатов изопиестического метода чувствительна к наличию летучих примесей, применение данного метода измерений требует тщательного контроля температуры и герметичности экспериментальной установки.

### **1.4.3 Сравнительная оценка экспериментальных методов определения коэффициентов активности**

Для термодинамического моделирования экстракционных систем необходим достоверный массив данных о парциальных свойствах компонентов в жидкой фазе. На основании проведённого анализа литературных источников и физико-химических особенностей системы Д2ЭГФК – углеводородный растворитель проведен сравнительный анализ рассмотренных экспериментальных методов, представленный в таблице 1.3. Критериями оценки выступали: корректность термодинамического описания неидеальности исследуемых сред, возможность работы с нелетучими компонентами, точность, воспроизводимость и экспериментальная доступность методик.

На основании проведённого анализа можно заключить, что для термодинамического описания систем Д2ЭГФК – углеводородный растворитель методологически оправдано сочетание газохроматографического и изопиестического подходов. Газовая хроматография обеспечивает высокоточное определение активности летучего растворителя в области, близкой к чистому компоненту, что необходимо для калибровки термодинамических моделей и расчёта предельных значений коэффициентов активности. Изопиестический метод, в свою очередь, позволяет получать достоверные данные о парциальных свойствах растворителя в широком диапазоне концентраций экстрагента. Остальные рассмотренные методики либо характеризуются существенными методическими ограничениями, специфичными

для неполярных органических сред (криоскопия, эбуллиоскопия, тензиометрия, метод ЭДС), либо требуют использования специализированного измерительного комплекса, доступного не во всех исследовательских лабораториях (статическое измерение давления пара, парофазная осмометрия) [16].

Таблица 1.3 — Сравнительная характеристика методов определения коэффициентов активности для систем на основе Д2ЭГФК [составлено автором]

Метод определения коэффициентов активности	Применимость к системе Д2ЭГФК –растворитель	Преимущества	Основные ограничения	Ссылка
По давлению насыщенного пара растворителя	Определение активности углеводородного растворителя при $x \rightarrow 1$ и в области разбавленных растворов	Высокая точность, быстрый анализ, возможность расчёта избыточных функций ( $\Delta H^E$ , $\Delta S^E$ )	Даёт данные преимущественно при бесконечном разбавлении; неприменим к нелетучему Д2ЭГФК напрямую	[35, 87, 101, 103, 127]
По распределению между двумя несмешивающимися фазами	Качественная оценка адсорбции Д2ЭГФК на границе раздела фаз	Простота эксперимента, высокая чувствительность к межмолекулярным взаимодействиям	Характеризует свойства пограничного слоя, а не объёмную термодинамическую активность компонентов	[49, 55]
По распределению вещества между жидкой и поверхностными фазами (адсорбция)	Простота эксперимента, высокая чувствительность к межмолекулярным взаимодействиям	Качественная оценка адсорбции Д2ЭГФК на границе раздела фаз	Характеризует свойства пограничного слоя, а не объёмную термодинамическую активность компонентов	[56, 132]

Продолжение таблицы 1.3

Метод определения коэффициентов активности	Применимость к системе Д2ЭГФК –растворитель	Преимущества	Основные ограничения	Ссылка
По ЭДС цепей	Требует ионной проводимости и обратимых электродных реакций	Высокая точность для водных электролитных систем	Отсутствие ионной проводимости в углеводородных средах; Д2ЭГФК не участвует в обратимых электродных процессах в углеводородах	[89, 92, 122]
По давлению насыщенного пара растворителя	Прямое определение активности летучего растворителя	Высокая точность, независимость от модельных допущений	Требует сложного высоковакуумного оборудования; низкая летучесть Д2ЭГФК ограничивает диапазон составов	[13, 34, 84, 142]
Криоскопия	Теоретически, возможно, практически затруднено	Доступность калориметрического оборудования	Склонность смесей Д2ЭГФК с углеводородами к переохлаждению и стеклованию; отсутствие чётких точек кристаллизации в богатых Д2ЭГФК областях	[36, 100]
Эбуллиоскопия	Затруднено из-за близости $T_{кип}$ растворителей и возможного термического разложения	Простота принципа, применимость к летучим растворителям	Требует точного барометрического контроля; риск деградации экстрагента при $T > 100\text{ }^\circ\text{C}$ ; погрешности при малых $\Delta T$	[69, 129]

## Продолжение таблицы 1.3

Метод определения коэффициентов активности	Применимость к системе Д2ЭГФК –растворитель	Преимущества	Основные ограничения	Ссылка
Осмометрия	Активность растворителя при малых и средних концентрациях Д2ЭГФК	Относительная простота, возможность работы с нелетучими экстрагентами	Ограниченный рабочий диапазон концентраций; высокая чувствительность к температурным флуктуациям; требуется специфический прибор	[5, 63, 64]
Изопиестический метод	Прямое определение активности растворителя в широком диапазоне концентраций Д2ЭГФК	Фундаментальная строгость, работа с нелетучими компонентами, относительно простая экспериментальная реализация	Длительное время достижения равновесия; необходимость строгого контроля температуры и влажности	[22, 41, 76]

Таким образом, выбранные методы обеспечивают баланс между термодинамической строгостью, экспериментальной реализуемостью и достаточностью получаемых данных для последующего параметрирования моделей неидеальности органической фазы.

### 1.5 Модели расчета коэффициентов активности

Экспериментальное определение коэффициентов активности обеспечивает получение дискретных термодинамических данных в конкретных точках состава и температуры. Однако для параметризации термодинамических моделей экстракционных процессов, расчёта равновесных составов фаз и прогнозирования поведения системы при варьировании внешних параметров необходим аналитический аппарат, описывающий неидеальность жидких смесей в непрерывной области составов.

В настоящей работе рассматриваются основные классы математических моделей растворов, применяемых для расчёта коэффициентов активности компонентов в системах с Д2ЭГФК и углеводородными растворителями.

Выбор конкретного теоретического подхода определяется физической природой отклонений системы от идеального поведения. В зависимости от доминирующего фактора неидеальности модели традиционно подразделяются на: атермические, учитывающие исключительно энтропийный вклад, обусловленный различием молярных объёмов и формы молекул; модели ассоциированных растворов, описывающие химическое взаимодействие компонентов (димеризацию Д2ЭГФК, образование смешанных комплексов); модели локального состава, основанные на представлении о неоднородном распределении молекул в ближнем порядке и явно учитывающие энергию межмолекулярного взаимодействия; а также групповые модели, позволяющие прогнозировать термодинамические свойства многокомпонентных систем на основе аддитивных вкладов функциональных групп.

В данном разделе проводится критический анализ указанных подходов, оцениваются их физические основания, математическая структура, количество эмпирических параметров и ограничения применимости к системе Д2ЭГФК – углеводородный растворитель. Результаты анализа служат методологическим обоснованием для выбора модели (или комбинации моделей), которая будет использована при термодинамическом описании органической фазы и расчёте истинных констант экстракционных равновесий в последующих главах диссертации.

### **1.5.1 Модель атермического раствора**

Модель атермического раствора нашла широкое применение в термодинамическом моделировании жидких и твёрдых систем, в которых отклонение от идеальности обусловлено преимущественно конфигурационной энтропией, тогда как энтальпийный вклад пренебрежимо мал. В таком приближении избыточная энтальпия смешения принимается равной нулю ( $H^E=0$ ), а избыточная энергия Гиббса смешения определяется исключительно энтропийным членом (1.12):

$$G^E = -TS^E, \quad (1.12)$$

где  $G^E$  – избыточная энергия Гиббса смешения (Дж/моль);

$T$  – температура (К);

$S^E$  – избыточная энтропия смешения (Дж/(моль·К)).

Поскольку  $H^E=0$ , коэффициент активности ( $\gamma_i$ ) зависит от температуры только через множитель  $1/T$  в уравнении для  $G^E$ , но физически это означает, что вся неидеальность обусловлена конфигурацией молекул.

Классической моделью атермического раствора является теория Флори-Хаггинса, в которой мольные доли ( $x_i$ ) заменяют на объемные доли ( $\varphi_i$ ), так как размер оказывает значительное влияние на неидеальные свойства системы.

Для бинарной смеси (растворитель 1 + вещество 2) изменение энергии Гиббса смешения определяется (1.13):

$$\Delta G_{mix} = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2), \quad (1.13)$$

где  $\Delta G_{mix}$  – изменение энергии Гиббса смешения (Дж/моль);

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура (К);

$n_1$  и  $n_2$  – количество вещества растворителя (1) и растворенного вещества (2);

$\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – объемная доля растворителя (1) и растворенного вещества (2) в смеси.

Коэффициент активности растворителя в модели атермического раствора (при  $H^E=0$ ) (1.14):

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \varphi_2, \quad (1.14)$$

где  $r = \frac{V_2^0}{V_1^0}$  – отношение объемов компонентов (число структурных сегментов).

Основные области применения модели охватывают как полимерные системы, так и молекулярные растворы с заметно различающимися размерами частиц. В системах полимер–растворитель и полимер–полимер основной вклад в неидеальность вносит разница в размерах макромолекул и молекул низкомолекулярного компонента, что позволяет с высокой точностью описывать фазовые равновесия и условия расслоения растворов [135].

В современных инженерных моделях расчёта фазовых равновесий (UNIQUAC, UNIFAC) атермический подход интегрирован в качестве комбинаторного члена. Избыточная энергия Гиббса представляется в виде суммы двух независимых вкладов (1.15):

$$G^E = G_{comb}^E + G_{res}^E, \quad (1.15)$$

где  $G_{comb}^E$  – описывает энтропийный вклад, обусловленный различием молярных объёмов и формы молекул (характеризуемых параметрами Ван-дер-Ваальса и относительными площадями молекулярной поверхности);

$G_{res}^E$  – учитывает энергетические межмолекулярные взаимодействия (водородные связи, диполь-дипольные и специфические эффекты).

Такое разделение позволяет независимо параметризовать структурные и энергетические факторы неидеальности, расширяя предсказательную способность моделей при описании многокомпонентных систем [60, 83].

Модель также эффективно применяется для описания смесей гомологических рядов углеводородов, различающихся длиной цепи. В системах типа *n*-гексан–*n*-гексадекан межмолекулярные взаимодействия имеют преимущественно дисперсионную природу, что обуславливает близость энтальпии смешения к нулю, однако разница в размерах молекул приводит к заметным положительным отклонениям от закона Рауля. Атермические модели широко используются в термодинамическом описании процессов фракционирования в нефтеперерабатывающей промышленности [102, 125].

В металлургии атермический подход применяется для описания твёрдых растворов замещения, в которых тепловой эффект смешения пренебрежимо мал, а отклонение от идеальности обусловлено преимущественно конфигурационной энтропией; методология разделения энтальпийного и энтропийного вкладов в избыточную энергию Гиббса, апробированная на многокомпонентных металлических системах [98, 112], демонстрирует возможность адаптации данного подхода к анализу бинарных органических растворов с существенно различающимися молярными объёмами компонентов. Хотя указанные работы посвящены высокоэнтропийным системам, методология анализа вкладов в  $G^E$  носит универсальный характер и

может быть адаптирована для описания атермической неидеальности в органических растворах.

### 1.5.2 Модель ассоциированного раствора

Модель ассоциированного раствора описывает термодинамику жидких систем, в которых неидеальность обусловлена не только различием молекулярных размеров или усреднёнными энергиями взаимодействия, но и образованием устойчивых надмолекулярных комплексов за счёт специфических межмолекулярных связей, преимущественно водородных. В рамках данного подхода процесс смешения рассматривается как совокупность физических взаимодействий и химических реакций ассоциации, протекающих в равновесии [30].

Ключевой особенностью модели является разделение стехиометрических ( $x_i$ ) и истинных ( $z_i$ ) мольных долей компонентов. Истинные мольные доли характеризуют концентрацию свободных мономеров, тогда как стехиометрические включают все формы нахождения компонента в растворе (мономеры, димеры, олигомеры, полимерные цепи, сольваты). Для реакций ассоциации, например димеризации  $2A \leftrightarrow A_2$ , вводятся константы химического равновесия  $K$ , связывающие истинные концентрации ассоциатов и мономеров (1.16):

$$K = \frac{z_{A_2}}{(z_A)^2}, \quad (1.16)$$

где  $z_A$  – истинная мольная доля мономера;

$z_{A_2}$  – истинная мольная доля димера.

Коэффициент активности компонента в полной форме записывается как сумма физического и химического вкладов (1.17):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{phys} + \ln \gamma_i^{chem}, \quad (1.17)$$

где  $\gamma_i^{phys}$  – физический вклад в значение коэффициента активности, описывает Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия и энтропию (часто рассчитывается по модели Флори-Хаггинса или регулярного раствора);

$\gamma_i^{chem}$  – химический вклад в значение коэффициента активности, учитывает уменьшение концентрации свободных молекул вследствие образования ассоциатов и

обеспечивает основное отклонение от идеальности в специфически взаимодействующих системах [23, 58, 67].

Основными областями применения модели ассоциированных растворов являются системы с выраженными водородными связями и процессы жидкостной экстракции. В исследованиях фазовых равновесий «спирт – углеводород» показано, что разрушение цепочечных ассоциатов спирта при разбавлении углеводородом приводит к сильным положительным отклонениям от закона Рауля; учёт химического вклада позволяет точно воспроизвести концентрационные зависимости коэффициентов активности и состава равновесных фаз [18]. При моделировании экстракции карбоновых кислот в неполярные растворители модель ассоциации успешно описывает существование кислоты преимущественно в димерной форме в органической фазе и её распад при переходе в водную среду, что необходимо для корректного расчёта коэффициентов распределения [57].

В контексте экстракционных систем с фосфорорганическими соединениями модель ассоциированного раствора находит широкое применение. Установлено, что ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота в углеводородных растворителях существует преимущественно в виде циклических димеров, стабилизированных системой водородных связей  $P=O \cdots H-O-P$  [31]. Константа димеризации существенно влияет на истинную концентрацию активных мономеров, участвующих в комплексобразовании с ионами металлов. В работах, посвящённых экстракции азотной кислоты трибутилфосфатом (ТБФ), образование специфических сольватов состава  $TBP \cdot HNO_3$  и  $(TBP)_2 \cdot HNO_3$  описывается как равновесная химическая реакция, что позволяет перейти от концентрационных к истинным термодинамическим константам экстракции [136]. Аналогичные подходы используются для описания поведения слабых электролитов и ионных жидкостей, где ионные пары рассматриваются как ассоциаты, а неидеальность среды определяется балансом между диссоциацией и рекомбинацией ионов [72].

Таким образом, модель ассоциированного раствора обеспечивает физически обоснованное описание систем, в которых специфические межмолекулярные взаи-

модействия определяют термодинамические свойства фаз. Для экстракционных систем на основе Д2ЭГФК учёт димеризации экстрагента и сольватационных процессов является необходимым условием корректного расчёта истинных констант комплексообразования и коэффициентов активности компонентов органической фазы.

### 1.5.3 Модели локального состава

Для математического описания фазовых равновесий различных типов (жидкость–пар, жидкость–жидкость и жидкость–твёрдое тело) в современной термодинамике преимущественно применяются модели локального состава. Фундаментальной основой данного класса уравнений служит концепция микронеоднородности раствора: локальные концентрации компонентов в непосредственной близости от центральной молекулы отличаются от их средних (макроскопических) значений по всему объёму системы. Эта разница обусловлена энергетической неоднородностью межмолекулярных взаимодействий и описывается с помощью распределения Больцмана (1.18) [6]:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} e^{-\frac{C_{ji}}{RT}}, \quad (1.18)$$

где  $x_{ji}$  – доля молекул  $j$  в составе ближайшего окружения центральной молекулы  $i$ ;

$x_{ii}$  – доля молекул  $i$  в составе ближайшего окружения центральной молекулы  $i$ ;

$x_j$  – средняя концентрация молекулы  $j$ ;

$x_i$  – средняя концентрация молекулы  $i$ ;

$C_{ji}$  – параметр модели, характеризующий разность энергий взаимодействия пар  $j-i$  и  $i-i$ .

Параметры парного взаимодействия чаще всего определяются на основе экспериментальных данных. Первой моделью локального состава является модель Вильсона [6, 138], которое для коэффициентов активности имеет следующий вид (1.19):

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^n \left( \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \right), \quad (1.19)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^{(l)}}{v_i^{(l)}} e^{-\frac{C_{ji}}{RT}},$$

где  $x_i$  – мольная доля компонента;

$\Lambda_{ij}$  – приведенные значения параметров взаимодействия;

$v_j^{(l)}$  и  $v_i^{(l)}$  – молярные объёмы чистых жидких компонентов;

$C_{ij}$  – параметр взаимодействия.

В своей модели Вильсон ввел понятие локальных мольных долей, которые затем пересчитываются в локальные объемные доли. Неидеальность системы при этом учитывается через энергетические параметры взаимодействия пар молекул, взвешенные по фактору Больцмана.

К числу неоспоримых преимуществ уравнения Вильсона, отличающих его от более ранних термодинамических моделей, относится возможность экстраполяции на многокомпонентные системы. Для расчета равновесия в многокомпонентной смеси требуются исключительно параметры парного взаимодействия, полученные из экспериментов для бинарных систем. Кроме того, модель позволяет достаточно точно аппроксимировать температурную зависимость избыточной энергии Гиббса ( $g^E$ ).

Вместе с тем, уравнение Вильсона имеет принципиальное математическое ограничение: оно не способно описывать расслаивание жидких смесей. Это связано с тем, что при любых физически обоснованных значениях параметров модель не может удовлетворить термодинамическому условию фазовой неустойчивости. Устранение этого недостатка стало основной мотивацией для разработки последующих, более сложных модификаций моделей локального состава.

### 1.5.3.1 Модель NRTL

Развитием концепции двухжидкостной модели, предложенной Скоттом [120], стала модель NRTL (Non-Random Two-Liquid). Математический аппарат данного уравнения для бинарной системы  $i$ – $j$  опирается на три независимых параметра:  $C_{ij}$ ,  $C_{ji}$  и параметр неслучайности  $\alpha_{ij}$ .

В условиях дефицита или низкой точности экспериментальных данных надежная математическая идентификация параметра  $\alpha_{ij}$  зачастую затруднена.

В таких ситуациях его величину фиксируют априори, опираясь на химическую природу компонентов и эмпирические рекомендации, заложенные авторами метода:

- $\alpha_{ij} = 0,2$  – для систем с ограниченной взаимной растворимостью, а также смесей полярных неассоциированных жидкостей с насыщенными углеводородами;
- $\alpha_{ij} = 0,3$  – для слабонеидеальных растворов и смесей воды с полярными неассоциированными соединениями;
- $\alpha_{ij} = 0,4$  – для систем «насыщенный углеводород – перфторуглеводород»;
- $\alpha_{ij} = 0,47$  – для смесей полярных самоассоциированных компонентов (спирты, пиридин) с неполярными растворителями или водой, а также для систем с участием четыреххлористого углерода.

С физической точки зрения, нулевое значение  $\alpha_{ij}$  соответствует полностью случайному распределению молекул в растворе. Теоретически данный параметр связан с координационным числом решетки  $Z$  (которое для жидкостей обычно варьируется в диапазоне 8–12) соотношением  $\alpha_{ij} = 2/Z$ . Однако на практике  $\alpha_{ij}$  чаще всего используют как дополнительный подгоночный параметр. Именно поэтому модель NRTL преимущественно применяют в «полной» трехпараметрической форме.

Ключевым преимуществом уравнения NRTL является его высокая математическая гибкость, позволяющая адекватно описывать широкий спектр концентрационных зависимостей коэффициентов активности. Унаследовав достоинства модели Вильсона для многокомпонентных систем, NRTL лишен ее главного недостатка: уравнение успешно описывает фазовое расслоение жидкостей. Это обусловило его широкое применение для расчета равновесий типа жидкость–жидкость (LLE) [75, 123] и жидкость – пар (VLE) [99, 113].

В современной инженерной практике, в частности при проектировании нефтеперерабатывающих процессов в среде имитационного моделирования Aspen HYSYS, модель NRTL выступает в качестве основного инструмента термодинамического расчета. Тем не менее, область ее применимости имеет принципиальные ограничения: модель демонстрирует низкую точность и сложность параметризации при работе с растворами высокомолекулярных соединений (полимеров).

### 1.5.3.2 Модель UNIQUAQ

Модель UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical equation) [20, 6] представляет собой синтез концепции локального состава и квазихимической теории Гуггенгейма. Фундаментальным отличием данного подхода является разделение избыточной энергии Гиббса  $g^E$  и коэффициентов активности на две физически обоснованные составляющие (1.20):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i \text{ comb}} + \ln \gamma_{i \text{ res}}, \quad (1.20)$$

Комбинаторный вклад ( $\ln \gamma_{i \text{ comb}}$ ) отражает влияние различий в размерах и форме молекул компонентов на неидеальность системы и описывается уравнением (1.21):

$$\ln \gamma_{i \text{ comb}} = 1 - \ln V_i - \frac{z}{2} q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right), \quad (1.21)$$

где  $V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$  – нормированная объемная доля компонента  $i$ ;

$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$  – нормированная доля площади поверхности компонента  $i$ ;

$z$  – координационное число (принимается равным 10);

$q_i$  – относительная Ван-дер-Ваальсова площадь поверхности компонента  $i$ ;

$r_i$  – относительный Ван-дер-Ваальсов объем компонента  $i$ ;

Остаточный вклад ( $\ln \gamma_{i \text{ res}}$ ) учитывает энергетику межмолекулярных взаимодействий и определяется выражением (1.22):

$$\ln \gamma_{i \text{ res}} = q_i \left[ 1 - \ln \frac{\sum_j q_j x_j \tau_{ji}}{\sum_j q_j x_j} - \sum_j \frac{q_j x_j \tau_{ji}}{\sum_k q_k x_k \tau_{kj}} \right], \quad (1.22)$$

где  $\tau_{ji} = e^{\left( -\frac{\Delta u_{ij}}{RT} \right)}$ ;

$\Delta u_{ij}$  – параметр взаимодействия между компонентами  $i$  и  $j$ .

Для каждой бинарной системы  $i$ - $j$  модель требует определения двух параметров взаимодействия:  $\Delta u_{ij}$ ,  $\Delta u_{ji}$ . Геометрические параметры  $r_i$ ,  $q_i$  являются характеристиками чистых веществ, они могут быть рассчитаны суммированием соответствующих вкладов химических групп, составляющих молекулу.

Как и другие уравнения локального состава, UNIQUAC позволяет экстраполировать данные бинарных систем на многокомпонентные растворы и приближенно описывает температурную зависимость термодинамических величин. Важным преимуществом модели является способность описывать фазовое расслоение жидкостей [62, 79].

Сравнительный анализ с моделью NRTL показывает, что по точности описания равновесий жидкость–пар и жидкость–жидкость UNIQUAC сопоставима с NRTL, однако содержит на один оцениваемый параметр меньше в расчете на бинарную пару. Это обстоятельство имеет принципиальное значение при работе с системами ограниченной взаимной растворимости или при дефиците экспериментальных данных, когда надежная идентификация трех параметров NRTL затруднен [7]. Особую ценность модели придает явный учет комбинаторного вклада, что обусловило ее успешное применение для описания термодинамики полимерных растворов [19, 61, 85].

### 1.5.3.3 Достоинства и недостатки моделей локального состава

Все рассмотренные модели локального состава успешно применяются для расчета многокомпонентных равновесий жидкость–пар (VLE). Однако модель Вильсона принципиально неспособна описывать равновесия жидкость–жидкость (LLE) независимо от значений параметров взаимодействия. Модели NRTL и UNIQUAC одинаково эффективно используются как для VLE, так и для LLE, хотя в многокомпонентных системах точность описания фазового расслоения может быть существенно ниже, чем в бинарных.

Важным преимуществом моделей NRTL и UNIQUAC является возможность расчета термодинамических свойств, связанных с температурными производными избыточной энергии Гиббса. Модель NRTL позволяет оценивать избыточные энтальпии смешения благодаря дополнительному температурному параметру [53]. UNIQUAC при использовании температурно-зависимых параметров взаимодействия (более двух на бинарную пару) также обеспечивает высокую точность расчета энтальпийных характеристик [51].

Ключевые преимущества моделей локального состава можно обобщить следующим образом:

1. Для полярных систем (например, спирт–алкан) простые термодинамические модели часто приводят к артефактному расщеплению фаз, тогда как уравнения локального состава корректно описывают подобные системы без ложного предсказания расслоения [110];

2. Параметры моделей могут быть надежно идентифицированы даже при ограниченном объеме экспериментальных данных. В частности, использование данных о коэффициентах активности при бесконечном разбавлении или растворимости позволяет получить параметры, которые затем дают удовлетворительные результаты во всем диапазоне концентраций [52];

3. Модели NRTL и UNIQUAC обладают универсальностью: один и тот же набор параметров может использоваться для описания как VLE, так и LLE. Однако для отдельных систем применяется отдельная параметризация для каждого типа равновесия, что позволяет повысить точность [143, 6];

4. Модель UNIQUAC демонстрирует высокую эффективность при описании широкого класса жидких смесей неэлектролитов, включая неполярные, полярные и ассоциированные компоненты (углеводороды, нитрилы, кетоны, спирты, альдегиды, карбоновые кислоты);

5. Модели локального состава обеспечивают высокую точность описания бинарных VLE даже для сложных ассоциированных систем. Хотя в отдельных случаях двух параметров взаимодействия может быть недостаточно для сверхточного описания, для большинства практических инженерных задач этого числа параметров вполне достаточно;

6. Модели успешно применяются для описания равновесий твердое тело–жидкость (SLE) различных типов смесей, включая фармацевтические субстанции [43, 44, 95, 144]. Данные по растворимости твердых веществ особенно ценны для параметризации моделей в случаях, когда экспериментальная информация по

VLE малочисленна или недоступна. Вместе с тем, универсальное описание различных типов фазовых равновесий (VLE и SLE) в широком диапазоне температур с помощью моделей локального состава не всегда достигается удовлетворительно.

Фундаментальное ограничение моделей локального состава заключается в необходимости наличия параметров парного взаимодействия для каждой пары компонентов. Для бинарной системы А–В это не представляет проблемы (требуется всего два параметра:  $\Delta u_{AB}$  и  $\Delta v_{AB}$ ). Однако для тройной системы А–В–С число необходимых параметров возрастает до шести, а для реальных углеводородных смесей, содержащих десятки и сотни компонентов, прямое применение моделей локального состава становится практически невозможным. Это потребовало бы выделения всех компонентов в индивидуальном виде и проведения масштабных экспериментов по изучению всех бинарных пар.

Более того, жесткая зависимость от экспериментальных параметров парного взаимодействия существенно ограничивает предсказательную способность моделей: рассчитать коэффициенты активности для неизвестных соединений или непрогнозируемых смесей без предварительных экспериментов невозможно.

Решение данной проблемы заключается в переходе к групповым теориям растворов, которые позволяют предсказывать термодинамические свойства на основе вкладов отдельных функциональных групп, составляющих молекулы, а не на основе параметров взаимодействия целых молекул.

#### **1.5.4 Групповые модели растворов**

Наиболее распространенным подходом к предсказанию термодинамических свойств растворов являются методы группового вклада. Фундаментальная идея данного подхода заключается в представлении молекул как совокупности функциональных групп. Такой подход особенно эффективен для органических соединений, поскольку их структурное разнообразие обеспечивается комбинациями относительно ограниченного набора функциональных фрагментов.

Например, набор групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$  и  $\text{OH}$  позволяет сконструировать любую молекулу алкана, циклоалкана или алифатического спирта (включая многоатомные). Так, *n*-гексан ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$ ) содержит две группы  $\text{CH}_3$  и четыре группы  $\text{CH}_2$ , а этанол – по одной группе  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$ . Введение дополнительных групп для простых эфиров ( $\text{C-O-C}$ ), сложных эфиров ( $\text{COOC}$ ), аминов ( $\text{NH}_2$ ) и ароматических углеродов ( $\text{ACH}$  – ароматический углерод с водородом,  $\text{AC}$  – ароматический углерод без водорода) расширяет область применимости метода на широкий класс органических соединений. Отдельные группы выделяются для веществ, свойства которых существенно отличаются от типичных органических соединений (например,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).

Ключевое преимущество групповых моделей заключается в том, что число функциональных групп значительно меньше числа возможных молекул. Это позволяет рассчитывать коэффициенты активности компонентов в сложных смесях даже при отсутствии экспериментальных данных по соответствующим бинарным системам, а затем, используя уравнения химической термодинамики, определять широкий спектр физико-химических свойств.

Математический аппарат групповых методов основан на специальной нормировке, учитывающей разность между энергией Гиббса функциональных групп в смеси и в чистом соединении (стандартное состояние). Для чистого соединения  $i$ , состоящего из функциональных групп, можно получить следующее выражение для молярной ( $g^E$ ) и полной избыточной энергии Гиббса ( $G^E$ ) (1.23, 1.24) [7, 6]:

$$\frac{g^{E(i)}}{RT} = \sum_k X_k^{(i)} \ln \Gamma_k^{(i)}, \quad (1.23)$$

$$\frac{G^{E(i)}}{RT} = n^{(i)} \sum_k v_k^{(i)} \ln \Gamma_k^{(i)}, \quad (1.24)$$

где  $X_k^{(i)} = \frac{v_k^{(i)}}{v^{(i)}}$  – мольная доля группы  $k$  в соединении  $i$ ;

$v_k^{(i)}$  – количество групп  $k$  в компоненте  $i$ ;

$v^{(i)}$  – количество групп в компоненте  $i$ ;

$\Gamma_k^{(i)}$  – коэффициент активности группы  $k$  в чистом компоненте  $i$ ;

$n^{(i)}$  – число молей компонента  $i$ .

Для смеси, содержащей функциональные группы различных компонентов, соответствующие выражения принимают вид (1.25, 1.26):

$$\frac{g^{E(m)}}{RT} = \sum_k X_k \ln \Gamma_k, \quad (1.25)$$

$$\frac{G^{E(m)}}{RT} = \sum_i (n^{(i)} \nu^{(i)}) \sum_k X_k \ln \Gamma_k = \sum_i \sum_k n^{(i)} \nu^{(i)} \ln \Gamma_k, \quad (1.26)$$

где  $\Gamma_k$  – коэффициент активности группы  $k$  в смеси;

$n^{(i)} \nu^{(i)}$  – общее количество молей групп компонента  $i$ ;

$\sum_i (n^{(i)} \nu^{(i)})$  – общее количество молей групп в смеси;

$X_k = \frac{\sum_i (n^{(i)} \nu_k^{(i)})}{\sum_i (n^{(i)} \nu^{(i)})}$  – мольная доля группы  $k$  в смеси.

Коэффициент активности компонента  $i$  в смеси определяется как разность избыточных энергий Гиббса групп в смеси и в чистом соединении (1.27):

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= \sum_k n^{(i)} \ln \gamma_i = \frac{G^{E(m)}}{RT} - \sum_i \frac{G^{E(m)}}{RT} = \\ &= \sum_i \sum_k n^{(i)} \nu_k^{(i)} \ln \Gamma_k - \sum_i \sum_k n^{(i)} \nu_k^{(i)} \ln \Gamma_k^{(i)} = \\ &= \sum_i n^{(i)} \left[ \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \right], \end{aligned} \quad (1.27)$$

что приводит к основному уравнению группового подхода для расчета коэффициента активности (1.28):

$$\ln \gamma_i = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}), \quad (1.28)$$

Исторически первым методом группового вклада для прогнозирования парожидкостных равновесий стала модель ASOG (Analytical Solution of Groups), разработанная компанией Shell [80]. В методе ASOG для описания концентрационной зависимости коэффициентов активности групп используется уравнение Вильсона. В настоящее время модель ASOG применяется редко, поскольку была вытеснена

более точными и универсальными групповыми методами, в частности моделью UNIFAC [6, 7].

#### 1.5.4.1 Классическая модель UNIFAC

В 1975 году Фреденслунд с соавторами предложили модель UNIFAC (UNIversal Functional groups Activity Coefficients) [60], которая стала наиболее распространенным методом группового вклада для предсказания термодинамических свойств растворов. Как и модель ASOG, UNIFAC основана на концепции группового вклада, однако математический аппарат заимствован из модели UNIQUAC: коэффициент активности компонента представляется как сумма комбинаторной и остаточной составляющих (1.29):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i \text{ comb}} + \ln \gamma_{i \text{ res}} \quad (1.29)$$

Комбинаторная часть учитывает различия в размерах и форме молекул (энтропийный вклад) и описывается уравнением, идентичным комбинаторному вкладу модели UNIQUAC (1.30):

$$\ln \gamma_{i \text{ comb}} = 1 - \ln V_i - 5 - Q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (1.30)$$

где  $V_i$  и  $F_i$  – нормированные объемная и поверхностная доли компонента  $i$ , которые рассчитываются через относительные Ван-дер-Ваальсовы параметры (1.31, 1.32):

$$V_i = \frac{R_i}{\sum_j R_j x_j} \quad (1.31)$$

где  $V_i$  – объемная доля компонента  $i$  в смеси;

$R_i$  – относительный ван-дер-ваальсов объем молекулы компонента  $i$ ;

$x_j$  – мольная доля компонента  $j$  в жидкой фазе;

$\sum_j R_j x_j$  – сумма относительных ван-дер-ваальсовых объемов по всем компонентам смеси.

$$F_i = \frac{Q_i}{\sum_j Q_j x_j} \quad (1.32)$$

где  $F_i$  – доля поверхности компонента  $i$  в смеси;

$Q_i$  – относительная ван-дер-ваальсова площадь молекулы компонента  $i$ ;

$x_j$  – мольная доля компонента  $j$  в жидкой фазе;

$\sum_j Q_j x_j$  – сумма относительных ван-дер-ваальсовых площадей по всем компонентам смеси.

В модели UNIFAC параметры  $R_i$  и  $Q_i$  определяются аддитивно через вклады функциональных групп (1.33, 1.34):

$$R_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (1.33)$$

$$Q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (1.34)$$

где  $v_k^{(i)}$  – количество функциональных групп типа  $i$  в соединении  $k$ ;

$R_i$  и  $Q_i$  – относительные объем и площадь поверхности группы  $k$ , которые могут быть получены из рентгеноструктурных данных или табличных значений атомных объемов, опубликованных Бонди [32].

Остаточная часть учитывает энтальпийные взаимодействия между функциональными группами и рассчитывается через коэффициенты активности групп  $\Gamma_k$  и  $\Gamma_k^{(i)}$  (1.35) [6, 7]:

$$\ln \gamma_{i \text{ res}} = \sum_k v_k^{(i)} \left( \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (1.35)$$

где  $\Gamma_k$  и  $\Gamma_k^{(i)}$  – коэффициенты групповой активности для группы  $k$  в смеси и чистого соединения  $i$  соответственно.

Для описания концентрационной зависимости коэффициентов активности групп используется уравнение, аналогичное остаточной части модели UNIQUAC (1.36):

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (1.36)$$

где  $\theta_m$  – поверхностная доля группы  $m$  в смеси (1.37).

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (1.37)$$

где  $X_m$  – мольная доля группы  $m$  (1.38):

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (1.38)$$

Параметр  $\Psi_{nm}$  отражает энергию взаимодействия между группами  $n$  и  $m$  (1.39):

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right), \quad (1.39)$$

где  $a_{nm}$  – параметр парного взаимодействия между функциональными группами  $n$  и  $m$ , не зависящий от температуры.

В модели UNIFAC [6, 7] функциональные группы объединяются в главные группы, каждая из которых может содержать несколько подгрупп. Например, главная группа "алканы" включает подгруппы  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  и  $\text{C}$ , которые имеют различные значения объемов и площадей, но одинаковые параметры межгруппового взаимодействия. Аналогично, кетоновая группа подразделяется на  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{CO}$  и  $\text{CHCO}$ . Для каждой пары главных групп требуются два параметра взаимодействия ( $a_{nm}$  и  $a_{mn}$ ), которые определяются путем корреляции экспериментальных данных по равновесию жидкость–пар (VLE), хранящихся в Дортмундской базе данных [50]. По определению, параметры группового взаимодействия между одинаковыми главными группами ( $a_{nn}$ ) равны 0.

Благодаря высокой предсказательной способности при описании равновесий жидкость–пар, модель UNIFAC широко используется в программном пакете Aspen HYSYS для инженерных расчетов. Однако модель имеет ряд существенных ограничений:

- неудовлетворительная точность при расчете коэффициентов активности при бесконечном разбавлении;
- недостаточная точность для некоторых систем с равновесием жидкость–жидкость;
- низкая точность для сильно асимметричных систем.

Данные недостатки обусловлены тем, что параметры модели оптимизировались исключительно по данным равновесий жидкость–пар, которые обычно измеряются в диапазоне 5–95 мол.% для симметричных или слабонеидеальных систем. Экстраполяция до бесконечного разбавления или описание сильно асимметричных систем приводит к значительным отклонениям.

Для устранения указанных недостатков были разработаны специализированные параметризации модели. В работе [25] параметры UNIFAC были оптимизированы по данным коэффициентов активности при бесконечном разбавлении, что значительно повысило точность расчетов в области разбавленных растворов. В исследовании [96] параметризация проводилась исключительно по данным равновесий жидкость–жидкость, что улучшило описание фазового расслоения.

UNIFAC позволяет проводить сравнительный анализ альтернативных технологических процессов, выбирать оптимальные растворители для процессов разделения (азеотропная и экстрактивная перегонка, жидкостная экстракция), предсказывать влияние растворителей на химическое равновесие. Кроме того, модель применяется для генерации искусственных данных при параметризации других моделей локального состава в случае отсутствия экспериментальной информации по бинарным системам [6, 7].

#### 1.5.4.2 Модифицированная модель UNIFAC

Для повышения точности модели UNIFAC при описании различных типов термодинамических свойств была разработана модифицированная версия – modified UNIFAC [137]. Ключевые отличия данной модификации от оригинальной модели заключаются в следующем. Во-первых, для улучшения описания асимметричных систем предложена эмпирически модифицированная комбинаторная часть. Во-вторых, параметры группового взаимодействия сделаны температурно-зависимыми. В-третьих, расширен набор главных функциональных групп. В-четвертых, существенно расширена экспериментальная база для параметризации: помимо данных по равновесию жидкость–пар (VLE), используются коэффициенты активности при бесконечном разбавлении, избыточные энтальпии, избыточные теплоемкости, данные по равновесию твердое тело–жидкость (SLE) для простых эвтектических систем, а также составы и температуры азеотропных равновесий.

Различные типы экспериментальной информации обеспечивают точность модели в разных областях:

- данные VLE позволяют корректно описывать коэффициенты активности в широком диапазоне составов (5–95 мол.%);

- коэффициенты активности при бесконечном разбавлении ( $\gamma^\infty$ ) повышают точность расчетов для разбавленных растворов;
- значения  $\gamma^\infty$ , измеренные методом газожидкостной хроматографии, содержат информацию о поведении сильно асимметричных систем;
- избыточные энтальпии обеспечивают надежное описание температурной зависимости параметров взаимодействия.

Комбинаторный вклад рассчитывается по модифицированному эмпирическому уравнению (1.39) [6, 7]:

$$\ln \gamma_{i \text{ comb}} = 1 - V'_i + \ln V'_i - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} - \ln \frac{V_i}{F_i} \right), \quad (1.39)$$

для которого, помимо  $V_i$  используется следующее соотношение объем/молярная доля  $V'_i$  (1.40):

$$V'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j}, \quad (1.40)$$

Для описания температурной зависимости в формулу были введены линейные и квадратичные параметры, зависящие от температуры (1.41):

$$\psi_{nm} = \exp \left( - \frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right), \quad (1.41)$$

где линейные параметры группового взаимодействия  $a_{nm}$  и  $b_{nm}$  используются для описания коэффициентов активности и избыточных энтальпий.

На сегодняшний день параметры доступны для 99 главных функциональных групп [50]. В последние годы были введены новые группы для различных типов амидов, изоцианатов, эпоксидов, ангидридов, пероксидов, карбонатов, серосодержащих соединений и других классов веществ. Область применимости модели расширена даже на системы с ионными жидкостями [111]. Благодаря практической значимости модифицированной UNIFAC для разработки технологических процессов, база параметров постоянно расширяется: заполняются пробелы в матрице взаимодействий, пересматриваются существующие параметры на основе новых экспериментальных данных, публикуемых и сохраняемых в Дортмундской базе дан-

ных [42]. С 1996 года дальнейшее развитие модели (пересмотр параметров, заполнение пробелов, введение новых главных групп) осуществляется в рамках международного консорциума UNIFAC [6, 7].

Переход от оригинальной UNIFAC к модифицированной версии привел к заметному улучшению результатов не только для систем жидкость–пар, но и для равновесий жидкость–твердое, жидкость–жидкость, избыточных энтальпий, избыточных теплоемкостей и коэффициентов активности при бесконечном разбавлении [6, 7, 137].

Помимо предсказания фазовых равновесий, модели UNIFAC применяются для решения ряда практических задач: расчет коэффициентов распределения октанол–вода [54], определение температуры вспышки горючих жидких смесей [88], прогнозирование поверхностного натяжения смесей органических соединений [107, 118].

Несмотря на значительные преимущества модифицированной UNIFAC перед классической версией, модель сохраняет типичные недостатки всех групповых подходов.

Прежде всего, в рамках UNIFAC невозможно учитывать изомерные эффекты. Это означает, что модель предсказывает одинаковые коэффициенты активности для о-/м-/п-ксилолов или для фенантрена и антрацена. Однако при расчете равновесий жидкость–пар или жидкость–твердое это не создает существенных проблем, поскольку стандартные термодинамические свойства чистых компонентов (давление насыщенного пара, температура и теплота плавления) оказывают значительно большее влияние на результаты, чем небольшие различия в коэффициентах активности.

Кроме того, для первых членов гомологических рядов (метанол, муравьиная кислота и др.) иногда требуется введение специальных параметров, поскольку их свойства существенно отличаются от закономерностей, наблюдаемых для высших гомологов.

Наконец, ненадежные результаты получаются при необходимости учета большого числа функциональных групп в молекуле. Однако следует отметить, что аналогичные проблемы характерны и для других групповых моделей.

## 1.6 Выводы к главе 1

1. Анализ литературных данных подтвердил высокую перспективность попутного извлечения редкоземельных элементов из технологических растворов экстракционной фосфорной кислоты, образующихся при сернокислотной переработке апатитового сырья. Среди гидрометаллургических методов жидкостная экстракция является наиболее технологичной, обеспечивая высокую селективность разделения лантаноидов, масштабируемость и возможность сохранения товарных свойств фосфорной кислоты для дальнейшего производства удобрений.

2. В качестве наиболее эффективного экстрагента для работы в кислых многокомпонентных средах обосновано применение ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Механизм извлечения РЗЭ реализуется преимущественно по катионообменному пути с образованием стойких органических комплексов, стехиометрия которых зависит от кислотности водной фазы и концентрации экстрагента. Природа углеводородного растворителя существенно влияет на вязкость, плотность, диэлектрическую проницаемость органической фазы и, как следствие, на коэффициенты распределения и селективность разделения смежных РЗЭ.

3. Существующие подходы к параметризации экстракционных процессов часто основаны на допущении об идеальном поведении органической фазы. Проведённый анализ показал, что системы Д2ЭГФК– углеводородный растворитель характеризуются значительными положительными отклонениями от закона Рауля, обусловленными как различием молярных объёмов компонентов, так и специфическими межмолекулярными взаимодействиями (димеризацией экстрагента, диполь-индуцированными силами). Игнорирование неидеальности приводит к систематическим погрешностям при расчёте истинных термодинамических констант комплексообразования и прогнозировании границ устойчивости жидкой фазы.

4. Сравнительная оценка экспериментальных методов определения коэффициентов активности показала, что для бинарных и многокомпонентных систем

на основе Д2ЭГФК и углеводородного растворителя методологически оправдано сочетание газохроматографического и изопиестического методов. Остальные методы (криоскопия, эбуллиоскопия, осмометрия, тензиометрия, ЭДС) либо требуют сложного специализированного оборудования, либо имеют фундаментальные ограничения, связанные с нелетучестью Д2ЭГФК, склонностью смесей к переохлаждению и отсутствием ионной проводимости в неполярных средах.

5. Групповые модели (классический и модифицированный UNIFAC) обладают высокой предсказательной способностью для многокомпонентных систем, однако требуют верификации параметров межгруппового взаимодействия для систем с сильными водородными связями и выраженными эффектами ассоциации.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Используемые реактивы

Объектом исследования являются межмолекулярные взаимодействия, обуславливающие неидеальность систем ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (производитель Leap Chem Co., чистота  $\geq 99\%$ ) с органическими растворителями: н-гексаном (CAS 110-54-3) «ХЧ» от EKOS-1, н-додеканом (CAS 112-40-3) «ХЧ» производства EKOS-1, н-гексадеканом (CAS 544-76-3) «ХЧ» производства EKOS-1, бензолом (CAS 71-43-2) «ХЧ» (EKOS-1) и толуолом (CAS 108-88-3) «ХЧ» производства EKOS-1, физические характеристики которых представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физические свойства растворителей [14]

Растворитель	Формула	T <sub>кип</sub> , °C	T <sub>пл</sub> , °C	Диэлектрическая постоянная	Плотность, г/мл	Теплота кристаллизации $\lambda$ , кДж/моль
Гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	69	-95,32	1,9	0,655	13,08
Додекан	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	216	-9,6	2,0	0,750	36,84
Гексадекан	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	287	18,16	2,05	0,770	53,36
Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80	5,52	2,3	0,879	9,9
Толуол	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	110,6	-94,99	2,4	0,867	6,61

Все реактивы хранились в контролируемых условиях в оригинальных запечатанных контейнерах на сухом складе с контролируемой температурой.

Концентрация растворов Д2ЭГФК и растворителей ( $x_i$  – мольная доля) рассчитывалась по уравнению (2.1):

$$x_i = \frac{m_i/M_i}{\sum m_i/M_i} \quad (2.1)$$

где  $m_i$  – масса компонента  $i$  (г);

$M_i$  – молярная масса компонента  $i$  (г/моль).

Массы компонентов для расчета мольных долей определялись на аналитических весах OHAUS Pioneer PR224 (США) с точностью до 0,1 мг.

### 2.2 Инструментальные методы анализа состава фаз

#### 2.2.1 Рентгеноструктурный анализ

Полученный кристаллический осадок диалкилфосфата эрбия (III) анализировали рентгеноструктурным методом рентгеновской дифракции на приборе XRD-

7000 Shimadzu (излучение Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1,54$  А) по методу Дебая-Шеррера. Облучение рентгеновскими лучами проводилось с временем накопления 2 с и шагом угла 0,02. Расчет межплоскостных расстояний проводился по формуле Вульфа-Брегга (2.2):

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (2.2)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние (м);

$\theta$  - угол падения луча на поверхность образца;

$\lambda$  – длина волны излучения (м);  $n$  – порядок отражения.

### 2.2.2 Рентгенофлуоресцентный метод

Количественный анализ соотношения фосфор/эрбий выполняли методом рентгеновской флуоресценции на приборе Shimadzu XRF-8000. Для количественной оценки использовали метод относительных интенсивностей с применением стандартного образца фосфата эрбия ErPO $_4$ , в котором мольное соотношение P/Er известно и равно 1. Сначала измеряли интенсивности пиков I(P) и I(Er) для этого стандарта и вычисляли калибровочный коэффициент K по уравнению (2.3):

$$K = \frac{I^0(Er)}{I^0(P)} \cdot \frac{M(P)}{M(Er)}, \quad (2.3)$$

где I – интенсивности вторичного рентгеновского излучения элементов (K $\alpha$  для фосфора и L $\alpha$  для эрбия) (имп/с);

M – молярная масса элемента (г/моль); индексы «0» обозначают стандартный образец.

Затем проводили измерения для синтезированной соли ди-2-этилгексилфосфата эрбия, получая интенсивности I(P) и I(Er). Мольное соотношение P/Er в анализируемом образце рассчитывали по уравнению 2.4:

$$[Er/P] = 1/K \cdot \frac{I(Er)}{I(P)}. \quad (2.4)$$

Обработку спектров, включая определение высоты пиков и учет фона, проводили с использованием штатного программного обеспечения. Для каждого образца выполняли не менее трех независимых измерений, итоговый результат представляли как среднее арифметическое значение со стандартным отклонением.

### 2.2.3 Элементный анализ

Содержание углерода и водорода в образцах определяли методом высокотемпературного сжигания на автоматическом анализаторе CHN-628 (LECO Corporation, США).

Пробоподготовка включала высушивание образцов при 105°C до постоянной массы, измельчение до фракции менее 0,2 мм и гомогенизацию с ИК детектированием. Масса аналитической навески составляла  $0,1000 \pm 0,0002$  г. Контроль точности измерений осуществляли путём параллельного трехкратного измерения образца. Отклонение результатов не превышало 3 %.

### 2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия

Исследование морфологии и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию материалов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3SBH (TESCAN) с системой определения элементного состава Advanced Aztec Energy на основе полупроводникового энергодисперсионного детектора X-act (Oxford Instruments NanoAnalysis Ltd).

### 2.2.5 Определение плотности методом гидростатического взвешивания

Плотность соли определялась методом погружения по разности массы на воздухе и с учетом выталкивающей силы. Принципиальную схему измерений иллюстрирует рисунок 2.1.

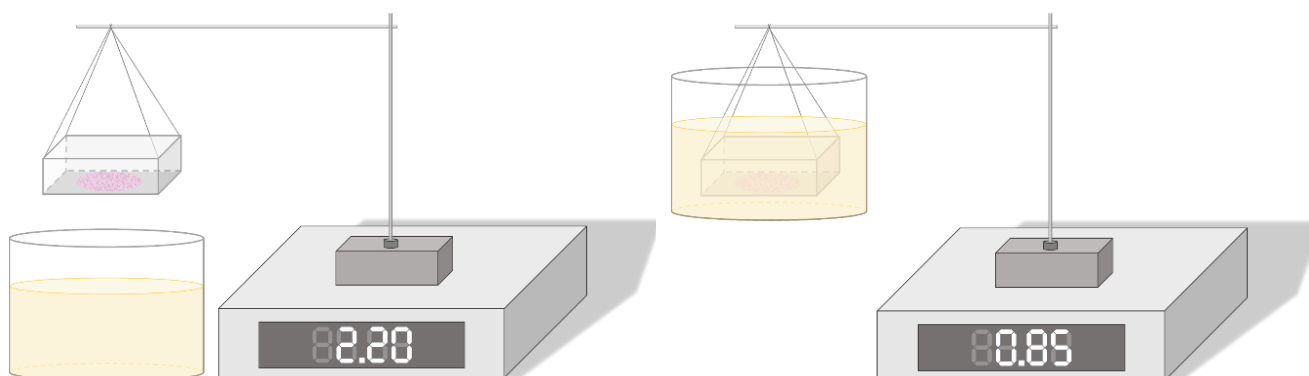


Рисунок 2.1 – Установка по измерению плотности сыпучего вещества методом гидростатического взвешивания [составлено автором]

В качестве растворителя использовали н-гексан. Плотность соли рассчитывалась по уравнению (2.5):

$$\rho = \rho_{\text{ж}} \cdot \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} - m_{\text{ж}} - m_{\text{п}}}, \quad (2.5)$$

где  $\rho$  – плотность соли (г/см<sup>3</sup>);

$m_{\text{в}}$  – масса соли на воздухе (г);

$m_{\text{ж}}$  – масса соли в жидкости (г);

$m_{\text{п}}$  – масса подложки (г);

$\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости, в которую погружается навеска (г/см<sup>3</sup>).

### 2.2.6 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальную термогравиметрию (ДТГ) проводили на автоматическом анализаторе DTG-60 (Shimadzu, Япония) в диапазоне температур 30–1000 °С с постоянной скоростью нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота (скорость потока 50 мл/мин).

### 2.2.7 ИК-спектроскопия

Для оценки влияния природы растворителя на ассоциацию молекул ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) был применен метод ИК-Фурье спектроскопии. Регистрация спектров осуществлялась на спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США). Сравнительный анализ проводился для индивидуального экстрагента и его растворов в н-гексане. Оценка степени димеризации производилась на основе изменения интенсивности и положения полос валентных колебаний гидроксильной группы (–ОН), участвующей в образовании межмолекулярных водородных связей, характеризующих формирование димерных структур

## 2.3 Экспериментальные методы исследования свойств фаз

### 2.3.1 Определение молярной массы экстрагента по температуре замерзания

Молярная масса Д2ЭГФК в додекане, гексадекане и бензоле определялась криоскопическим методом, основанном на измерении понижения температуры за-

мерзания растворов по сравнению с чистым растворителем. Понижение температуры замерзания раствора  $\Delta T$  пропорционально мольной доле растворенного вещества [130].

Измерения проводились на автоматическом анализаторе температуры застывания и помутнения HERZOG HCP 852 (Германия) и на установке, изображенной на рисунке 2.2.

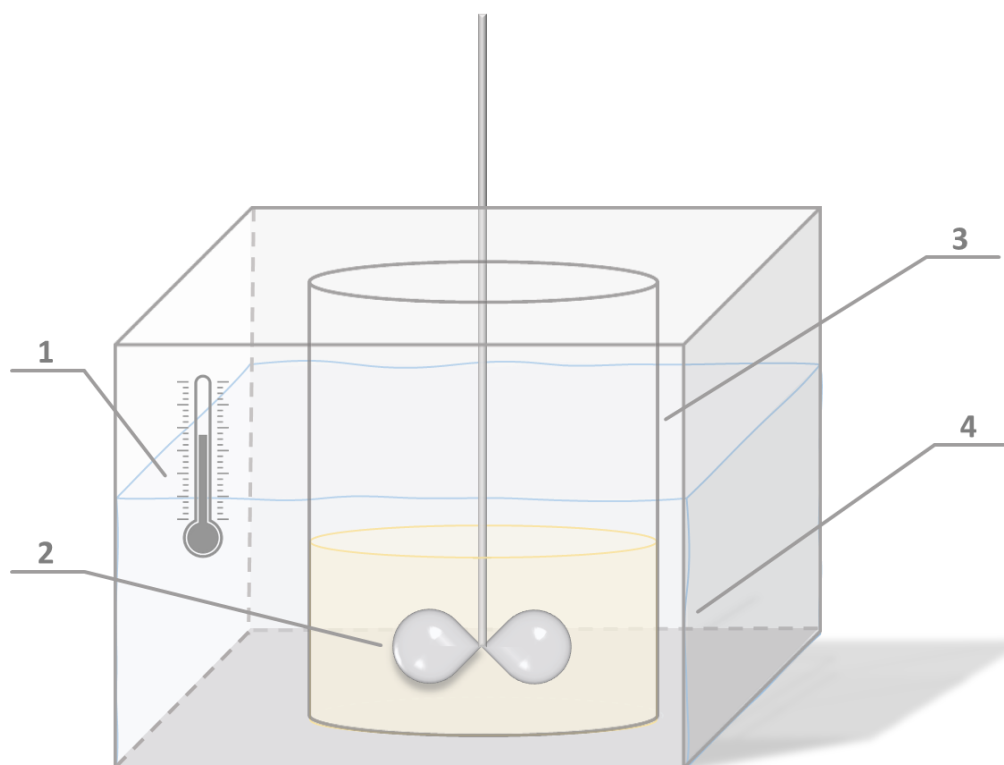


Рисунок 2.2 – Схема установки по измерению температуры замерзания:

- 1 – термометр Бекмана; 2 – перемешивающее устройство;  
3 – емкость с пробой; 4 – криостат [составлено автором]

Уравнение (2.6) связывает молекулярную массу вещества с изменением температуры замерзания раствора:

$$\overline{M}_n = \left[ \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M_0}{\lambda} \right] \cdot \frac{m_{\text{в-ва}}}{\Delta T_{\text{пл}} \cdot m_0} \quad (2.6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К));

$M_0$  – молярная масса растворителя (г/моль);

$T_0$  – температура замерзания чистого растворителя (К);

$\lambda$  – теплота кристаллизации растворителя (кДж/моль);

$m_{\text{в-ва}}$  – масса растворенного вещества;

$\Delta T_{\text{пл}}$  – изменение температуры замерзания раствора (К);

$m_0$  – масса растворителя (г).

Выражение в квадратных скобках зависит от природы растворителя и обозначается как криоскопическая постоянная.

### 2.3.2 Измерение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость – газ определяли методом пластины Вильгельми с использованием автоматического тензиометра DCAT 21 (Data Physics Instruments, Германия). Измерения проводили в термостатированных условиях при температуре  $25 \pm 0,1$  °С. В качестве измерительного элемента применяли платиновую пластину, которую предварительно очищали прокаливанием для исключения влияния поверхностно-активных примесей.

### 2.3.3 Изопиестический метод

Изопиестический метод основан на выравнивании давления равновесного пара летучего растворителя (химических потенциалов) над двумя растворами, имеющими общую газовую фазу. Раствор с известной зависимостью давления насыщенного пара от мольной доли растворителя принят за эталонный.

Растворитель при постоянной температуре, испаряясь из растворов, давление паров которых больше, конденсируется в растворе, давление паров которого меньше, до момента изопиестического равновесия, соответствующего равенству давления над исследуемыми растворами.

Установка по измерениям изопиестическим методом (рисунок 2.3) состоит из термостатируемой герметичной установки, внутри которого размещены две стеклянные емкости: одна с исследуемым раствором (Д2ЭГФК в растворителе), а другая с эталонным раствором (н-додекана в растворителе).

Начальные мольные доли растворителя в обоих растворах одинаковы. В ходе достижения равновесия пары растворителя переходят из исследуемого раствора в эталонный раствор до достижения равновесия между парами и жидкостью. Время

достижения равновесия составило 56 часов. Взвешивание установки до и после эксперимента подтвердило менее 1 мг потери по массе.

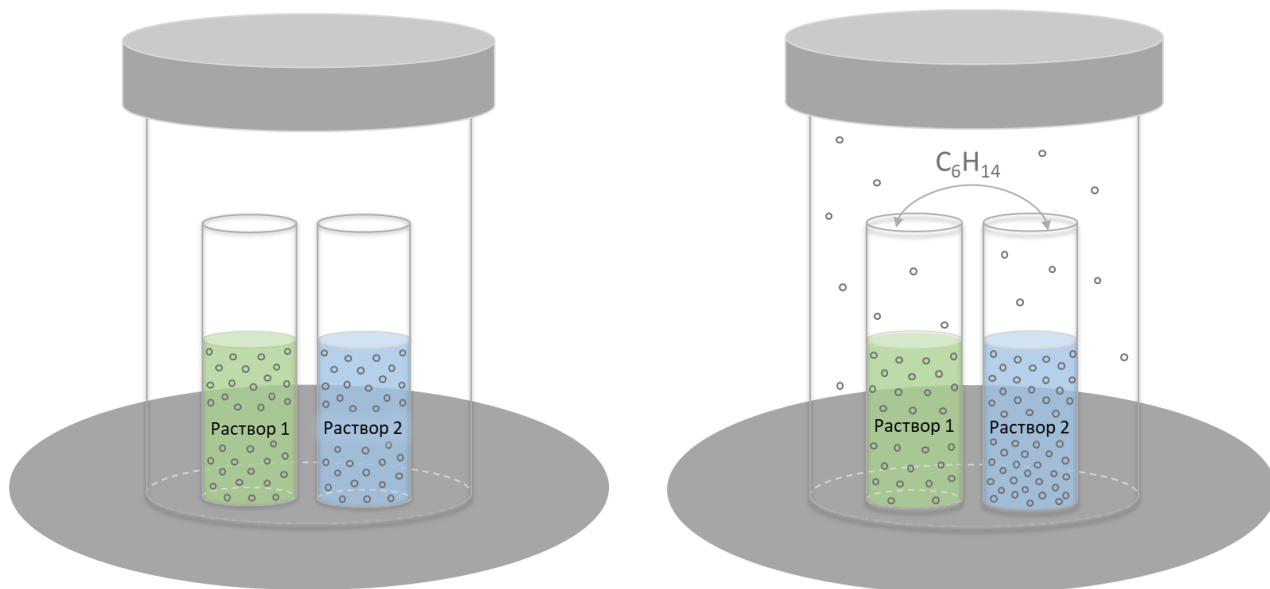


Рисунок 2.3 – Схема установки для определения коэффициента активности летучего растворителя изопиестическим методом [составлено автором]

Коэффициент активности растворителя в растворе с Д2ЭГФК был рассчитан по данным изопиестических измерений с использованием уравнения (2.7):

$$\gamma_i = \frac{a''_i}{x'_i}, \quad (2.7)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициент активности летучего растворителя в растворе с Д2ЭГФК;  
 $a_i''$  – активность летучего растворителя в растворе с нелетучим веществом после достижения равновесия;  
 $x_i'$  – мольная доля летучего растворителя в растворе с Д2ЭГФК после достижения равновесия.

### 2.3.4 Газохроматографический метод

Для определения коэффициентов активности растворителя в смеси с экстрагентом методом газовой хроматографии применялась экспериментальная схема, включающая узел равновесного насыщения паров и аналитический блок (газовый хроматограф) для ввода фиксированного объема газовой фазы.

Узел равновесного насыщения паров над раствором в системе Д2ЭГФК–растворитель изображен на рисунке 2.4. Экспериментальная система состоит из стеклянного сосуда объемом 0,27 л, термостатируемого водяной баней при температуре  $293,15 \pm 0,10$  К, оснащенного магнитной мешалкой (500 об/мин) и стеклянным шприцем объемом 10 мл для отбора проб газовой фазы. Раствор занимал до 30 % объема емкости, которая была закрыта пробкой с вентиляционной трубкой диаметром 0,7 мм для поддержания атмосферного давления. Пробы паров (0,3 мл) отбирались с помощью шприца, а постоянство объема обеспечивалось стальным подшпикником диаметром 3 мм, закрепленным внутри. После отбора проб в шприц вводился атмосферный воздух до общего объема 10 мл, и смесь гомогенизировалась путем ручного встряхивания (10 циклов). Затем весь объем газа вводился в дозирующую петлю из нержавеющей стали ( $0,1 \text{ см}^3$ ) через двухходовой клапан, подключенный к линии носителя газового хроматографа. Эта техника отбора проб позволяла работать как с концентрированными, так и с разбавленными растворами растворителя путем регулирования разбавления воздухом, что сводило к минимуму потери анализируемого вещества [115].

Концентрации растворителя в паре определены с помощью газового хроматографа Agilent GC-6890 (США), оснащенного пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и дозирующей петлей из нержавеющей стали объемом  $0,1 \text{ см}^3$ . Разделение проводилось на капиллярной колонке Restek-QS-Bond (длина 30 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина пленки 20 мкм). Условия эксплуатации, подробно описанные в таблице 2.2, были оптимизированы для обнаружения гексана, при этом тройные инъекции на образец давали относительное стандартное отклонение  $\leq 1,6\%$ . Детектор ежедневно калибровался с помощью стандартов гексана (10–550 мг/л,  $R^2 = 0,998$ ) для обеспечения линейности.

Точность взвешивания оценивалась с помощью весов OHAUS Pioneer PR224 с точностью  $\pm 0,001$  г, что давало относительную погрешность  $\leq 0,1\%$  для масс образцов 1–50 г. Относительная погрешность при определении мольной доли растворителя в растворе Д2ЭГФК–растворитель рассчитывалась как удвоенная погрешность взвешивания, что давало 0,2%, отражая вклад обоих компонентов. Для

оценки точности измерения площади пика было выполнено пять последовательных введений 0,3 мл пара с интервалом 80 с (время удержания: 450 с) и рассчитана средняя площадь пика ( $S_i$ ) для растворителя над раствором. Аналогичным образом, без прерывания хроматограммы, проанализированы пять аликвот стандартного образца паров растворителя ( $C_{solv}^0$ , чистый растворитель при 293,15 К) и рассчитана средняя площадь пика ( $S_{solv}^0$ ).

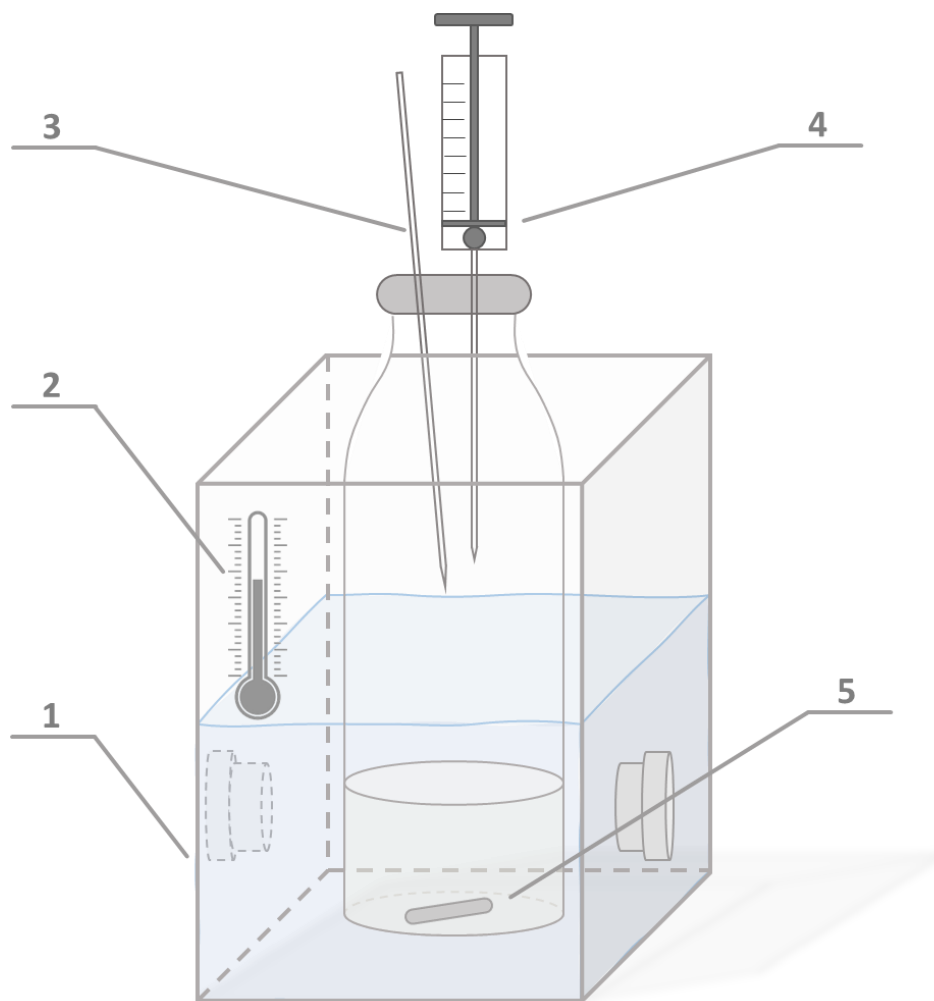


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение установки для измерения паров гексана: (1) термостат (водяная баня), (2) термометр, (3) вентиляционная трубка, (4) шприц для отбора проб, (5) магнитная мешалка [составлено автором]

Относительное стандартное отклонение отдельных площадей пиков составило  $\leq 1,6\%$ , а относительная погрешность средней площади пика при уровне достоверности 95% составила 1,9%, что было получено с помощью стандартных статистических методов.

Таблица 2.2 – Условия эксплуатации газового хроматографа [составлено автором]

Параметр	Значение
Температура инжектора	200 С°
Температура печи	200 С°
Температура детектора	250 С°
Газ носитель, расход	Гелий, 5.4 мл/мин
Вспомогательный газ, расход	8 мл/мин
Сброс	1:10
Поток водорода к детектору	40 мл/мин
Поток воздуха к детектору	300 мл/мин
Чувствительность	3

Активность растворителя ( $a_{solv}$ ) рассчитывалась как отношение его концентрации в парах над раствором к концентрации в парах над чистым растворителем (2.8):

$$a_{solv} = \frac{P_{solv}}{P_{solv}^0} = \frac{C_{solv}}{C_{solv}^0}, \quad (2.8)$$

где  $a_{solv}$  – активность гексана;

$P_{solv}$  – давление насыщенного пара растворителя над раствором (Па);

$P_{solv}^0$  – давление насыщенного пара растворителя над чистым веществом (Па);

$C_{solv}$  – концентрация растворителя в паре над раствором с Д2ЭГФК (мг/л);

$C_{solv}^0$  – концентрация растворителя в паре над чистым веществом (мг/л).

Коэффициент активности растворителя определялся согласно уравнению (2.9):

$$\gamma_{solv} = \frac{C_{solv}}{C_{solv}^0} \cdot \frac{1}{x_{solv}}, \quad (2.9)$$

где  $\gamma_{solv}$  – коэффициент активности растворителя;

$x_{solv}$  – мольная доля растворителя в жидкой фазе.

Такой подход позволил точно количественно оценить термодинамические свойства исследуемых растворов всех составов.

Относительная погрешность в расчете активности растворителя (2.8) составила 3,8%, что является суммой погрешностей определения площади пика растворителя для раствора с экстрагентом ( $S_{solv}$ ) и над чистым веществом ( $S_0$ ) (по 1,9%

каждая). Для коэффициента активности (уравнение 2.9) была добавлена дополнительная погрешность 0,2% от неопределенности мольной доли, в результате чего общая относительная погрешность составила 4%. Для типичного значения коэффициента активности  $\gamma_1 = 1,2$  это соответствует абсолютной погрешности  $\pm 0,05$ , что считается достаточным для моделирования.

### 2.3.5 Определение взаимной растворимости системы ди-2-этигексилфосфат эрбия – растворитель

Растворимость диалкилфосфата эрбия в н-гексане, н-нонане, бензоле и толуоле определяли методом насыщенных растворов при  $298,0 \pm 0,1$  К. Насыщенные растворы готовили с избытком твёрдой фазы в течение 48 ч при интенсивном перемешивании (200 об/мин). Достижение фазового равновесия контролировали по постоянству концентрации эрбия в пробах, отбираемых через 24, 36 и 48 ч.

Растворимость в органических растворителях определяли гравиметрически: аликвоты насыщенных растворов ( $10,00 \pm 0,05$  мл) упаривали до сухого остатка, который взвешивали на аналитических весах ( $\pm 0,1$  мг).

Растворимость ( $S$ , г/100 г растворителя) рассчитывали по уравнению (2.10):

$$S = \frac{m_{\text{ост}}}{m_{\text{ал-ты}} - m_{\text{ост}}} \cdot 100, \quad (2.10)$$

где  $m_{\text{ост}}$  – масса сухого остатка диалкилфосфата эрбия;

$m_{\text{ал-ты}}$  – масса раствора, взятого на анализ.

## 2.4 Моделирование активности компонентов с использованием UNIFAC

Модель UNIFAC – метод описания физико-химических свойств соединений, рассматривающая растворы как смеси функциональных групп. Согласно этой модели, молекула каждого компонента раствора разбивается на ряд простых фрагментов (групп), каждый из которых характеризуется объемом, площадью поверхности и энергиями переноса в раствор, состоящий из фрагментов другой группы. Д2ЭГФК состоит из групп  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$  и  $\text{HPO}_4$ , гексан состоит из алкильных групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , бензол – из ароматического углеводорода с водородом (ACH), толуол – из группы ACH и ароматического углерода, соединенного с метильной

группой (АССН<sub>3</sub>). Структурные параметры этих групп известны и представлены в таблице 2.3.

Согласно модели UNIFAC коэффициент активности ( $\gamma_i$ ) состоит из комбинаторного ( $\gamma_i^{comb}$ ) и остаточного слагаемых ( $\gamma_i^{res}$ ) (2.11):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res}, \quad (2.11)$$

Таблица 2.3 – Структурные параметры ( $R^1$ ,  $Q^2$ ) модели UNIFAC [составлено автором]

Группа	$R_k$	$Q_k$	Ссылка
НРО <sub>4</sub> <sup>3</sup>	1,6978	1,752	[33]
СН <sub>3</sub>	0,9011	0,848	[139]
СН <sub>2</sub>	0,6744	0,540	[139]
СН	0,4469	0,228	[139]
АСН	0,5313	0,400	[71]
АССН <sub>3</sub>	1,2663	0,968	[71]

<sup>1</sup>Относительный объем группы

<sup>2</sup>Относительная площадь поверхности группы

<sup>3</sup>Рассчитано на основании данных о димере Д2ЭГФК

Комбинаторный вклад ( $\gamma_i^{comb}$ ), отражающий размер и форму молекулы, и остаточный вклад ( $\gamma_i^{res}$ ), отражающий энергетические взаимодействия, определяются уравнениями (2.12) и (2.13):

$$\ln \gamma_{i comb} = \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + 10q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum x_i l_i, \quad (2.12)$$

где  $\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j}$  и  $\theta_i = q = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j}$  – объемная и поверхностная доля;

$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1)$  объемный коэффициент;

$r_i = \sum n_{ik} \cdot R_k$  и  $q_i = \sum n_{ik} \cdot Q_k$  – Ван дер Ваальсов объем и площадь поверхности компонента  $i$  (в относительных единицах);

$n_{ik}$  – число групп  $k$  в компоненте  $i$ ;

$R_k$  и  $Q_k$  объемы и площади поверхности отдельных групп.

$$\ln \gamma_{i res} = \sum n_{is} (\ln \Gamma_{ks} - \ln \Gamma_{ki}), \quad (2.13)$$

где  $\Gamma_{ks}$  и  $\Gamma_{ki}$  остаточные коэффициенты активности группы  $k$  в моделируемом растворе и в чистой жидкости  $I$ , которые рассчитываются по уравнению (2.14):

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right], \quad (2.14)$$

где  $\theta_m$  – поверхностная доля группы  $m$ ;

$\Psi_{km} = e^{-a_{km}/T}$  и  $a_{km}$  – параметр энергетического взаимодействия, характеризующий разницу в энергиях взаимодействия пар  $k$ - $m$  и  $m$ - $m$  (эти параметры отличны от нуля для взаимодействий  $\text{CH}_2\text{-HPO}_4$ ,  $\text{ACH-HPO}_4$ ,  $\text{ACH}_3\text{-HPO}_4$ ).

Далее искомые параметры энергетического взаимодействия рассчитывались путем минимизации суммарного отклонения расчетных величин коэффициентов активности гексана от их экспериментальных значений. В качестве минимизируемой функции была использована сумма модулей натуральных логарифмов отношений экспериментальных ( $\gamma_{\text{exper}}$ ) и теоретических ( $\gamma_{\text{teor}}$ ) значений коэффициентов активностей гексана (2.15):

$$F = \sum \left| \ln \left( \frac{\gamma_{\text{exper}}}{\gamma_{\text{teor}}} \right) \right| \quad (2.15)$$

где  $\gamma_{\text{exper}}$  и  $\gamma_{\text{teor}}$  – экспериментальные и теоретические значения коэффициентов активности растворителя.

Здесь суммирование проводится по всем экспериментальным составам. Данная функция имеет ряд преимуществ перед традиционной функцией суммы квадратов разностей ( $S = \sum (\gamma_{\text{exper}} - \gamma_{\text{teor}})^2$ ).

Главное преимущество заключается в устранении эффекта влияния величины коэффициента активности на результат минимизации. Действительно, если в величине  $S$  есть два слагаемых, большее и меньшее, то основные усилия любого минимизирующего алгоритма будут направлены на уменьшение большего слагаемого. В случае функции  $F$  тот же алгоритм будет в первую очередь минимизировать слагаемые с максимальным относительным отклонением теоретического значения от экспериментального. Во-вторых, величина  $F$  имеет понятный физический смысл – это суммарное отклонение расчетных величин избыточного химического потенциала от их экспериментальных значений. Учитывая вышеизложенное, можно однозначно связать величину  $F$  со средним значением отклонения эксперименталь-

ных данных от расчетных. Действительно, если  $F$  равна 0,2 для набора из 10 экспериментальных точек, то среднее отклонение на одну точку составляет 0,02 и поскольку  $\ln(1 \pm x) \approx x$  при  $x \leq 0,1$ , получаем, что расчетные значения коэффициентов активности отличаются от экспериментальных в среднем на 2 %.

Первичная минимизация осуществлялась путем расчета величины  $F$  в узлах сетки, построенной на плоскости двух искомым энергетических параметров. Параметры варьировались от  $-1000$  до  $5000$  с шагом 10 (энергия измеряется в единицах газовой постоянной  $R=8,31$  Дж/(град·моль)). При необходимости диапазон и величину шага изменяли. По результатам расчета строились линии равных значений  $F$  на плоскости. Такой подход обладает наглядностью, но он может привести к ошибкам в определении искомым параметров. Для систем Д2ЭГФК – н-гексан, Д2ЭГФК – н-бензол и Д2ЭГФК – толуол полученные зависимости имели похожий вид, представленный на рисунке 2.5 для системы н-гексан–Д2ЭГФК.

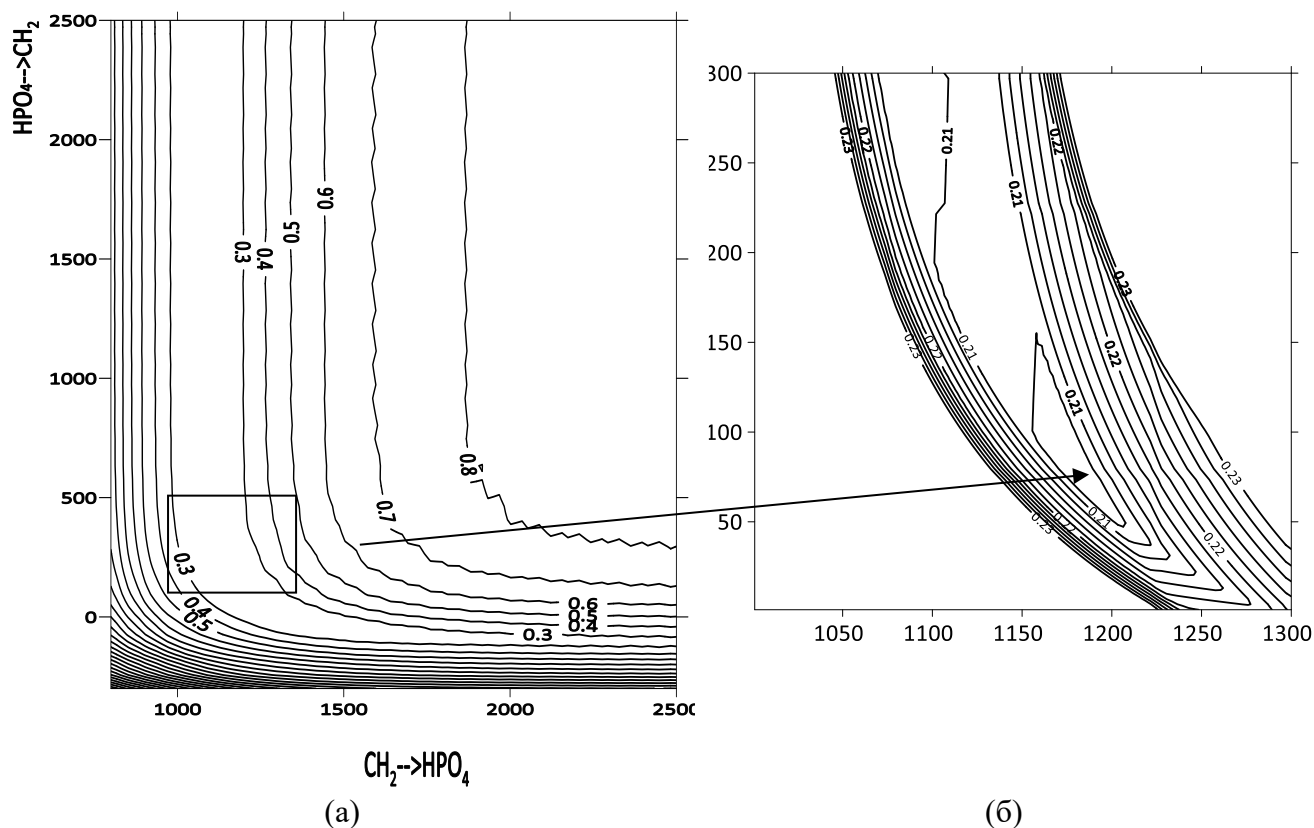


Рисунок 2.5 – Изолинии  $F$  для системы н-гексан – Д2ЭГФК

(общий вид (а) и область минимума функции  $F$  (б)) [составлено автором]

Область минимальных значений  $F$  вытянута вдоль координатных осей и по форме похожа на гиперболическую зависимость. По этой причине погрешность

определения одного из двух параметров, получается выше, чем у второго параметра. Для точного определения координат минимума  $F$  лучше применять стандартные алгоритмы поиска минимума (метод пошагового спуска, метод наискорейшего спуска и др.).

Для проведения вычислений был разработан специализированный программный комплекс на языке Fortran, реализующий двухэтапную процедуру оптимизации [11]. Первый алгоритм предназначен для построения поверхности отклонений экспериментальных значений коэффициентов активности от расчетных. Визуализация данной поверхности (аналогичная представленной на рис. 2.5) позволяет локализовать область глобального минимума и получить начальное приближение для его координат. На втором этапе, используя полученные данные в качестве стартовых параметров, алгоритм метода наискорейшего спуска уточняет координаты минимума с погрешностью не более 0,1 %.

## 2.5 Выводы по главе 2

1. В качестве объектов исследования выбраны системы ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) с пятью органическими растворителями различной природы (алифатические: гексан, додекан, гексадекан; ароматические: бензол, толуол), что позволяет систематически изучить влияние длины углеводородной цепи и поляризуемости молекул на межмолекулярные взаимодействия и неидеальность растворов.

2. Для оценки степени димеризации Д2ЭГФК в органических растворителях применен криоскопический метод определения истинной молярной массы, а также ИК-Фурье спектроскопия для анализа водородных связей гидроксильных групп, участвующих в формировании димерных структур.

3. Разработана экспериментальная установка газохроматографического метода с узлом равновесного насыщения паров, позволяющая количественно определять коэффициенты активности растворителя во всем диапазоне составов. Детальный метрологический анализ показал общую относительную погрешность определения коэффициента активности на уровне 4%, что является достаточным для термодинамического моделирования.

4. Предложена процедура параметризации модели UNIFAC. В отличие от традиционного метода наименьших квадратов, применена минимизируемая функция в виде суммы модулей логарифмов отношений экспериментальных и расчетных коэффициентов активности. Данная функция обеспечивает минимизацию относительных отклонений и имеет ясный физический смысл — суммарное отклонение избыточных химических потенциалов, что повышает точность определения параметров энергетического взаимодействия групп  $\text{CH}_2\text{-HPO}_4$ ,  $\text{ACH-HPO}_4$  и  $\text{ACH}_3\text{-HPO}_4$ .

5. Разработан алгоритм на языке Fortran, реализующий двухэтапную процедуру оптимизации: первичный сеточный поиск для локализации области глобального минимума с визуализацией изолиний целевой функции, и последующее уточнение координат минимума методом наискорейшего спуска с погрешностью не более 0,1%.

6. Применены рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный метод, элементный анализ CHN, сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионной спектроскопией, гидростатическое взвешивание и термогравиметрический анализ для изучения структурных, морфологических и термических свойств синтезированного диалкилфосфата эрбия (III).

Таким образом, в главе 2 сформирована методологическая основа для последующего экспериментального изучения термодинамических свойств систем Д2ЭГФК–растворитель и параметризации модели UNIFAC, обеспечивающая высокую достоверность и воспроизводимость получаемых результатов.

## ГЛАВА 3 ХАРАКТЕРИСТИКА НЕИДЕАЛЬНОСТИ СИСТЕМЫ Д2ЭГФК-РАСТВОРИТЕЛЬ

### 3.1 Степень димеризации Д2ЭГФК

В таблице 3.1 представлены данные об изменении температуры замерзания растворов Д2ЭГФК в додекане и гексадекане [4]:

Таблица 3.1 – результаты криоскопического анализа [составлено автором]

Формула	m, г	$\Delta T$ , К	$\lambda$ , кДж/моль [14]	$T^0$ , К	M, г/моль
$C_{12}H_{26}$	100,0106	0,18	36,84	263,56	170
Д2ЭГФК	0,9981				443
$C_{16}H_{34}$	85,02	0,06	53,36	291,155	226
Д2ЭГФК	0,4093				718

Рассчитанная по уравнению (2.6) молярная масса Д2ЭГФК составила  $443 \pm 22$  и  $718 \pm 36$  г/моль соответственно.

В таблице 3.2 представлены результаты расчета молярной массы экстрагента в различных растворителях, основанные на опытных данных, полученных криоскопическим методом.

Таблица 3.2 – Результаты расчета молярной массы Д2ЭГФК [составлено автором]

Растворитель	Молярная масса, г/моль
$C_{12}H_{26}$	$443 \pm 22$
$C_{16}H_{34}$	$718 \pm 36$
$C_6H_6$	$637 \pm 32$

В растворах предельных углеводородов Д2ЭГФК димеризуется, причем с увеличением длины цепи углеводородного радикала растворителя увеличивается количество димеров экстрагента: в додекане и в гексадекане Д2ЭГФК образует димеры.

Измерено поверхностное натяжение предельных углеводородов и бензола на границе раздела воздух-органический растворитель. Зависимости поверхностного натяжения Д2ЭГФК от мольной доли растворителя представлены на рисунке 3.1.

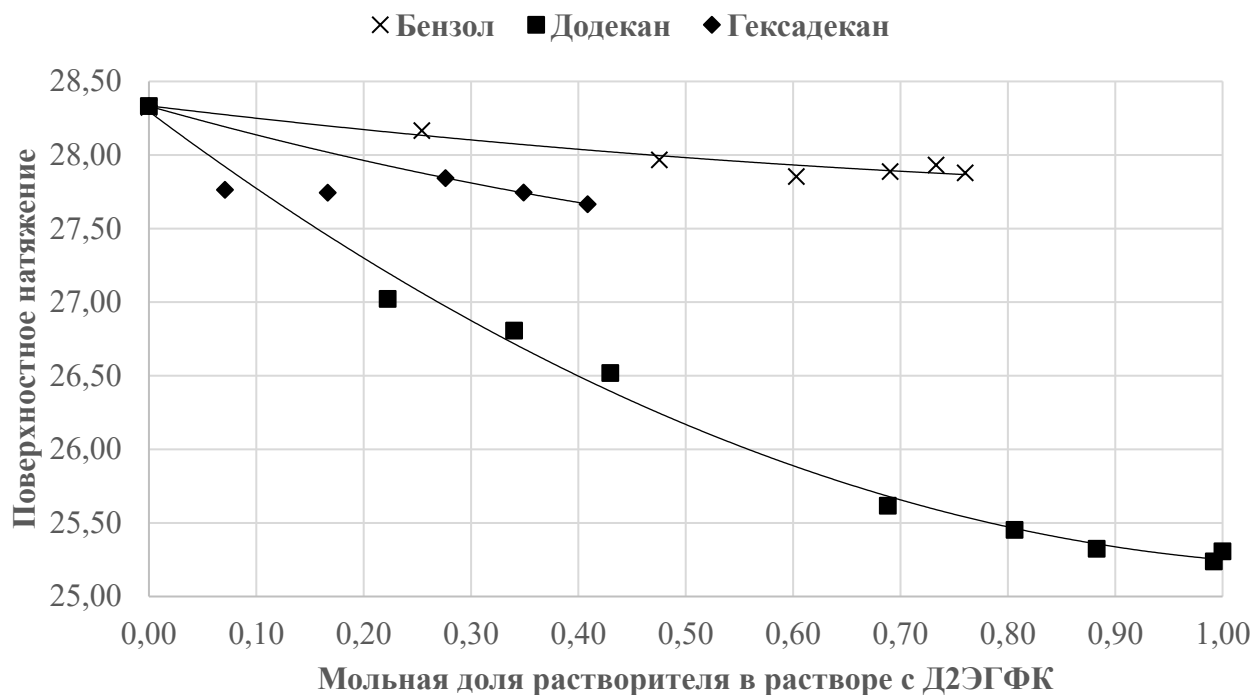


Рисунок 3.1 – Зависимость поверхностного натяжения Д2ЭГФК от мольной доли органических растворителей при 293,15 [составлено автором]

Если принять, что равному поверхностному натяжению соответствует равная активность Д2ЭГФК в растворителе, то получится равенство (3.1):

$$x_1\gamma_1 = x_2\gamma_2, \quad (3.1)$$

где  $x_1$ ,  $x_2$  – мольные доли Д2ЭГФК в соответствующих растворителях;  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – коэффициенты активности и.

Зависимости поверхностного натяжения Д2ЭГФК от мольной доли в растворе бензола и гексадекана практически совпадают друг с другом и имеют крайне незначительное изменение поверхностного натяжения с увеличением доли растворителя по сравнению с чистой Д2ЭГФК. Данный результат свидетельствует о форме нахождения органической кислоты в данных растворителях исключительно в виде димеров, характерных для чистого фосфорорганического вещества [4].

На рисунке 3.2 представлены ИК спектры Д2ЭГФК и ее раствора в гексане.

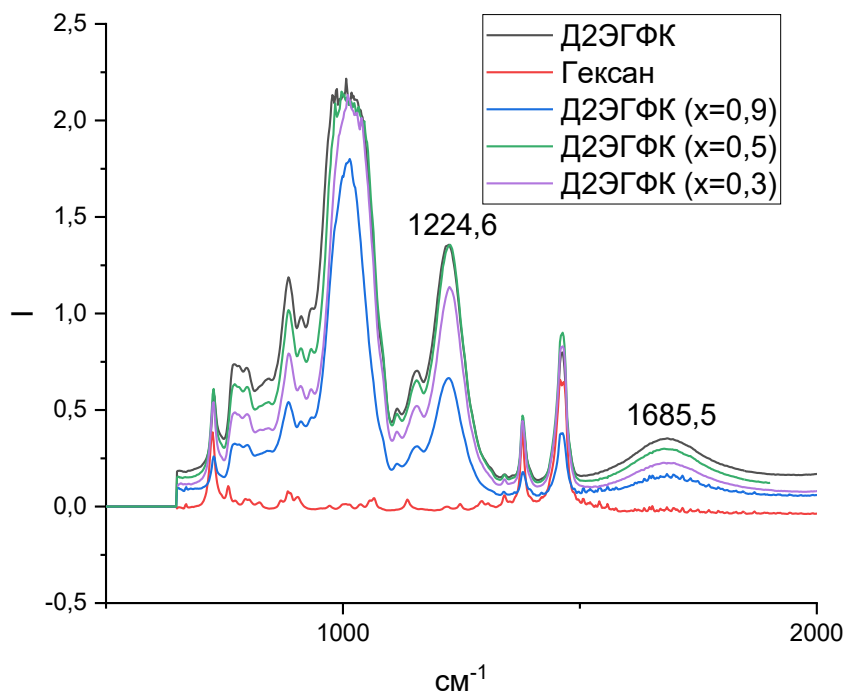


Рисунок 3.2 – ИК-спектры Д2ЭГФК, н-гексана и их смеси при  $x_{\text{Д2ЭГФК}} = 0,9; 0,5; 0,3$  [составлено автором]

В спектре «чистой» Д2ЭГФК и растворах с мольной долей  $x=0,9; 0,5; 0,3$  наблюдается характеристическая частота колебания группы Р=О, участвующей в образовании димеров  $1224,6 \text{ см}^{-1}$ , что объясняется частичным перераспределением электронной плотности в водородную связь. На наличие водородной связи указывает появление характеристической частоты  $\nu=1685,51 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, в растворах с непредельными углеводородами Д2ЭГФК находится в димеризованной форме.

### 3.2 Определение коэффициентов активности компонентов в бинарных системах Д2ЭГФК–растворитель

#### 3.2.1 Определение коэффициентов активности н-гексана

Активность гексана и коэффициенты активности в растворах Д2ЭГФК, определенные в данной работе с помощью газовой хроматографии (ГХ) и изопиестиче-

ского (ИП) методов, представлены в таблице 3.3 и на рисунке 3.3. Для сравнительного анализа на рисунке 3.3 приведены результаты измерения коэффициентов активности гексана осмометрическим методом (ОМ) [65].

Таблица 3.3 – Активность и коэффициенты активности н-гексана в растворах с Д2ЭГФК при 293,15 К [114]

ГХ метод				ИП метод		
$x_{C_6H_{14}}$	$C$ (мг/л)	$a_{C_6H_{14}}$	$\gamma_{C_6H_{14}}$	$x_{C_6H_{14}}$	$a_{C_6H_{14}}$	$\gamma_{C_6H_{14}}$
1,000	570,5	1,000	1,000	0,99	0,988	0,998
0,800	511,2	0,893	1,120	0,869	0,912	1,049
0,666	441,6	0,774	1,162	0,865	0,904	1,045
0,628	445,2	0,780	1,244	0,735	0,824	1,121
0,505	371,4	0,651	1,289	0,722	0,830	1,150
0,353	257,8	0,452	1,279	0,598	0,736	1,231
0,247	177,0	0,310	1,255	0,506	0,639	1,263
0,206	146,7	0,257	1,249	0,497	0,636	1,280
0,158	109,0	0,191	1,210	0,407	0,550	1,351
0,110	75,8	0,133	1,207	0,412	0,528	1,282
0,056	38,1	0,067	1,183	0,399	0,525	1,316
				0,326	0,442	1,356
				0,311	0,434	1,395
				0,225	0,318	1,413
				0,141	0,211	1,496

При мольных долях гексана ( $x_{C_6H_{14}}$ ) от 0,5 до 1,0 все методы давали согласованные коэффициенты активности с отклонениями  $\leq 2\%$  (например,  $\gamma_{C_6H_{14}} = 1,244-1,280$  при  $x_{C_6H_{14}} = 0,628-0,497$ ). При  $x_{C_6H_{14}} < 0,5$  расхождения увеличивались, достигая 26 % при низких долях (например,  $\gamma_{C_6H_{14}} = 1,183$  при  $x_{C_6H_{14}} = 0,056$  (ГХ) по сравнению с 1,496 при  $x_{C_6H_{14}} = 0,141$  (ИП)). Следует отметить, что продолжительный период установления изопиестического равновесия является основным недостатком данного метода, что приводит к повышению влияния внешних факторов, таких как испарение.

Для расчета коэффициентов активности и моделирования далее были использованы данные ГХ. ИП и ОМ методы [65] занижают значения коэффициентов активности н-гексана  $\gamma_{hex}$  при низких значениях его мольной доли  $x_1 (< 0,5)$  из-за потерь растворителя в объеме закрытого сосуда и низкой скорости переноса паров согласно данным таблицы 3.4. При высоком содержании н-гексана ( $x_{C_6H_{14}} \approx 1$ ) 20 %

перенесенного растворителя было поглощено системой ( $\Delta m_1 - \Delta m_2 = 19,2$  мг), а при низком содержании ( $x_{C_6H_{14}} < 0,1$ ,  $\Delta m_1 - \Delta m_2 = 10,4$  мг) этот показатель увеличился до 80 %. В идеале  $\Delta m_1 - \Delta m_2$  должно быть равно нулю. Потери растворителя увеличивают время достижения равновесия, что могло привести к получению завышенных коэффициентов активности н-гексана, если равновесие не было полностью достигнуто.

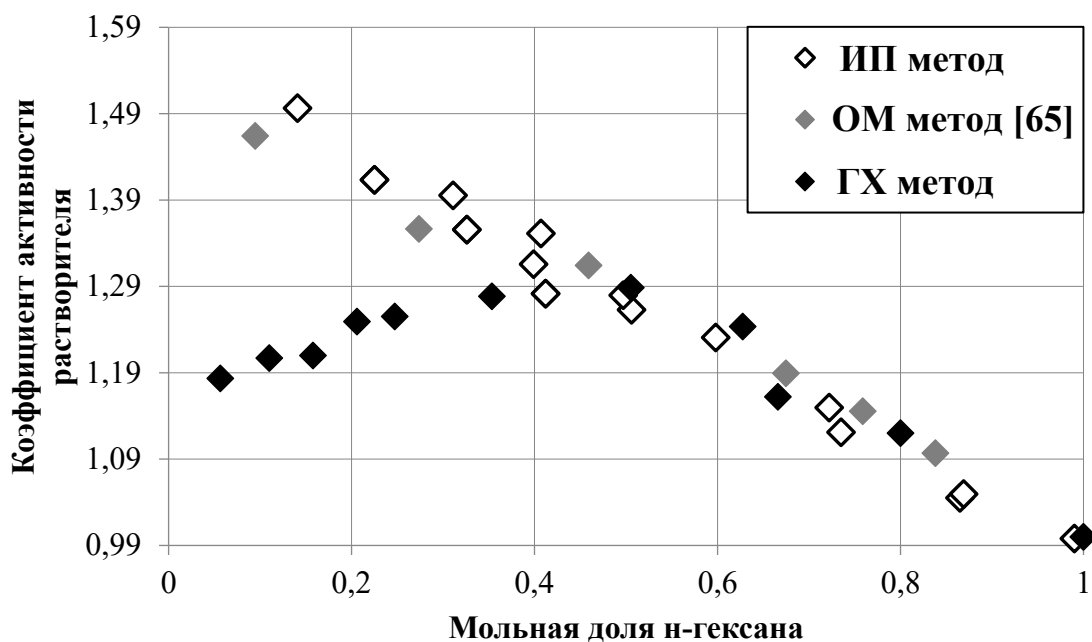


Рисунок 3.3 – Зависимость коэффициента активности гексана ( $\gamma_{hex}$ ) от мольной доли ( $x_{C_6H_{14}}$ ) в растворах с Д2ЭГФК при 293,15 К (сравнение данных газохроматографического (ГХ), изопиестического (ИП) и осмометрического (ОМ) методов) [114]

Таблица 3.4 – Сравнение экспериментальных данных измерений ИП измерений при высоком и низком содержании н-гексана в растворах с Д2ЭГФК при 293,15 К [составлено автором]

Потери в атм.	Д2ЭГФК–н-гексан				Додекан–н-гексан				$\Delta m_1 + \Delta m_2$	$k^3$
	$m_{Д2ЭГФК}$	$m_{нач}^1$	$m_{кон}^2$	$\Delta m_1$	$m_{C_{12}H_{26}}$	$m_{нач}^1$	$m_{кон}^2$	$\Delta m_2$		
< 1 мг	355,9	365,4	263,4	-102,0	238,4	480,4	563,2	82,8	19,2	4,3
< 1 мг	865,6	54,1	37,8	-16,3	812,2	103,7	109,6	5,9	10,4	0,57

<sup>1</sup>  $m_{нач}$  – исходная масса н-гексана, мг;

<sup>2</sup>  $m_{кон}$  – конечная масса н-гексана после достижения равновесия, мг;

<sup>3</sup>  $k$  – отношение массы перенесенного н-гексана к массе потерь,  $k = \frac{\Delta m_2}{(\Delta m_1 + \Delta m_2)}$ .

Наблюдаемое расхождение отражает ограничения, специфичные для метода, при этом ГХ демонстрирует более высокую надежность благодаря прямому измерению концентраций паров гексана. Точность ГХ зависит от линейности детектора, воспроизводимости ввода пробы и минимального отклонения паров гексана от поведения идеального газа при 293,0 К и  $\leq 1$  атм, что подтверждено контрольными экспериментами. Типичная газовая хроматограмма анализа чистого н-гексана и его раствора с Д2ЭГФК при мольной доле растворителя 0,2 представлена на рисунке 3.4.

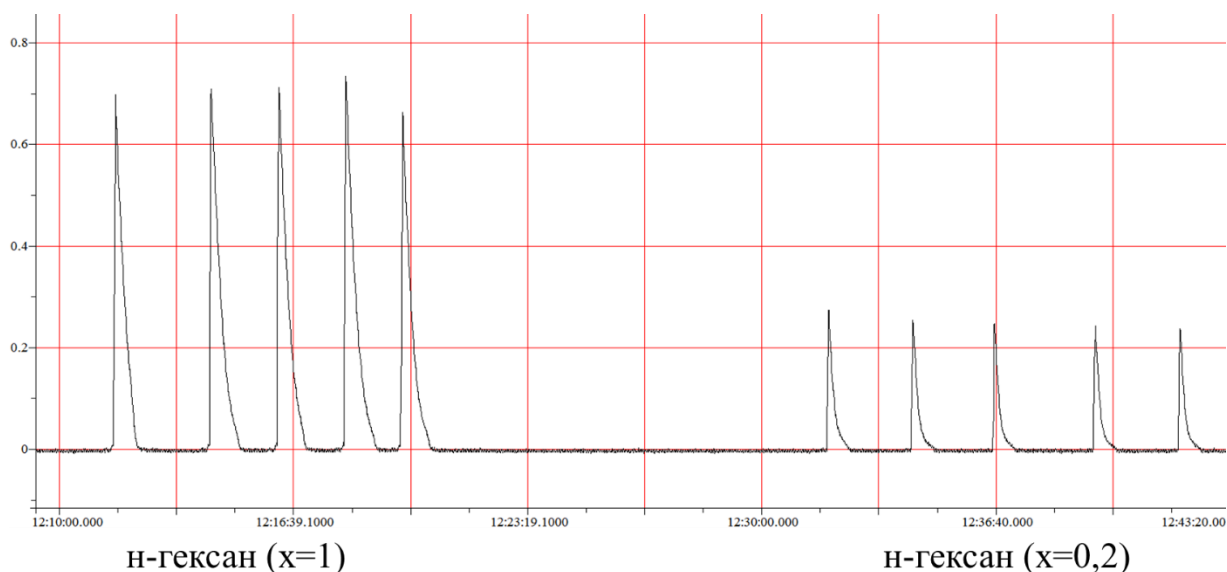


Рисунок 3.4 – Типичный вид хроматограммы для определения активности паров н-гексана в системе Д2ЭГФК – н-гексан [составлено автором]

Подтверждение достоверности результатов, полученных газохроматографическим методом, основывается на методике оценки погрешности их определения. Определение площади пика гексана над раствором проводили методом пятикратной последовательной инъекции пробы в хроматограф с интервалом 100 с (при времени удерживания гексана 450 с); по результатам измерений рассчитывали среднее значение площади пика ( $S$ ). Не прерывая регистрацию хроматограммы, аналогичную серию из пяти измерений выполняли для калибровочного образца с известной концентрацией гексана, определяя среднюю площадь пика ( $S_0$ ).

Статистическая обработка данных показала, что средняя погрешность единичного определения площади пика не превышает 1,6 %. При доверительной вероятности 0,95 относительная погрешность определения среднего значения площади

составляет 1,9 %, а относительная погрешность расчета активности – 3,8 %. Поскольку коэффициент активности определяется как отношение активности компонента к его мольной доле, к указанной величине добавлена систематическая погрешность взвешивания (0,2 %). Суммарная погрешность единичного измерения коэффициента активности, таким образом, составляет 4 %. При характерном для исследуемой системы значении  $\gamma_{C_6H_{14}} \approx 1,2$  абсолютная погрешность равна  $\pm 0,05$ . Достигнутая точность локализации минимума целевой функции (0,1 %) признается достаточной для обеспечения корректности последующего математического моделирования.

В работе Grigorash и др. [65] так же отмечается увеличение погрешности определения коэффициентов активности при прямых измерениях давления. ИП и ОМ методы не обладают селективностью по отношению к определяемому компоненту. Измерения основываются на изменении массы и давления. При низких значениях мольной доли летучего растворителя такие факторы, как остаточные газы и замедленное испарение, увеличивают погрешности. Между тем определение значений коэффициентов активности гексана при мольной доле  $< 0,1$  имеет принципиальное значение для целей последующего моделирования.

Таким образом, использование изопиестического метода на начальных этапах исследования было оправдано в целях подтверждения сходимости и проверки работоспособности обоих методов при описанных условиях. Показано, что при низких значениях давления насыщенного пара растворителя изопиестический метод показывает завышенные значения коэффициентов активности и в дальнейшем (для бензола и толуола) приведены данные, измеренные хроматографическим методом.

### **3.2.2 Определение коэффициентов активности бензола и толуола**

В таблице 3.5 и на рисунке 3.5 представлены измеренные значения коэффициентов активности бензола и толуола в их бинарных растворах с Д2ЭГФК в зависимости от мольной доли летучего компонента. Обе зависимости демонстрируют похожее поведение, сильно отличающееся от системы н-гексан–Д2ЭГФК, которая имела максимум при мольной доле н-гексана  $\approx 0,5$  с монотонным снижением

коэффициента активности до 1 в чистом н-гексане и до 1,2 в предельно разбавленном растворе.

Таблица 3.5 – Коэффициенты активности бензола и толуола в системе бензол–Д2ЭГФК и толуол–Д2ЭГФК соответственно 293,15 К [115]

Бензол				Толуол			
$x_{C_6H_6}$	$C$ (мг/л)	$a_{C_6H_6}$	$\gamma_{C_6H_6}$	$x_{C_7H_8}$	$C$ (мг/л)	$a_{C_7H_8}$	$\gamma_{C_7H_8}$
1,000	322,7	1,000	1,000	1,000	128,4	1,000	1,000
0,90	335,0	1,038	1,152	0,90	116,7	0,909	1,007
0,80	295,6	0,916	1,145	0,80	104,5	0,814	1,012
0,70	226,9	0,703	1,005	0,71	91,3	0,711	0,996
0,60	163,6	0,507	0,845	0,62	77,7	0,605	0,970
0,45	114,2	0,354	0,786	0,60	73,7	0,574	0,957
0,40	91,3	0,283	0,708	0,53	63,8	0,497	0,932
0,35	72,0	0,223	0,637	0,50	54,3	0,423	0,847
0,30	61,0	0,189	0,632	0,40	40,4	0,315	0,787
0,25	46,8	0,145	0,570	0,30	27,6	0,215	0,717
0,20	36,1	0,112	0,556	0,25	26,1	0,203	0,814
0,15	26,8	0,083	0,549	0,20	19,3	0,150	0,754
0,10	15,5	0,048	0,472	0,15	13,9	0,108	0,724
0,05	7,7	0,024	0,458	0,10	8,7	0,068	0,679
				0,05	4,2	0,033	0,667

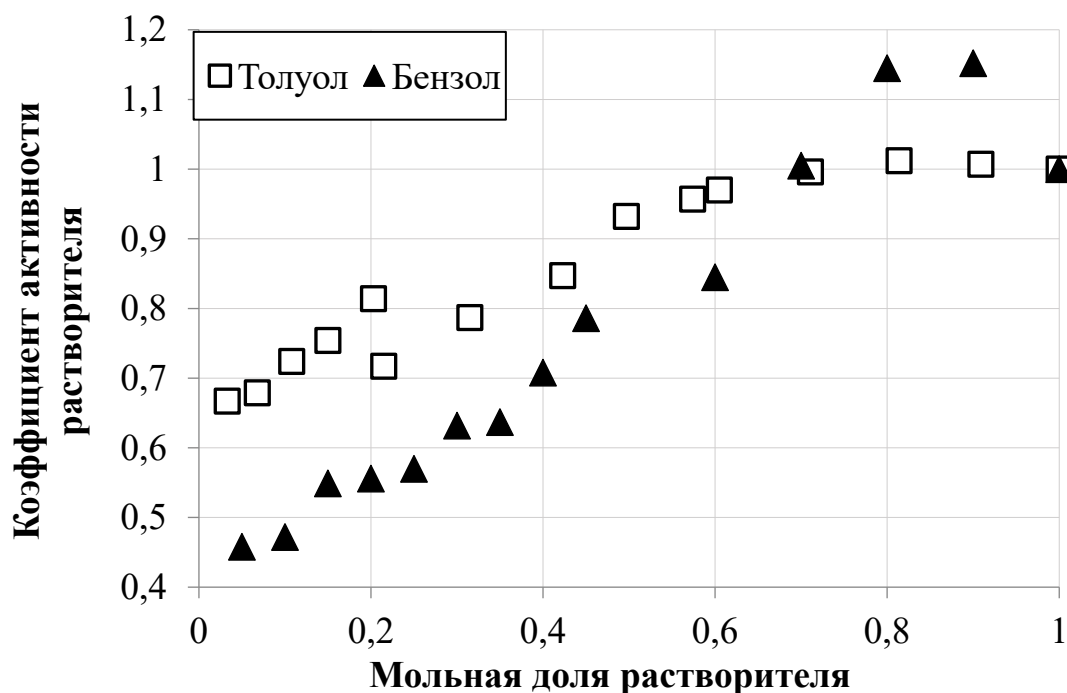


Рисунок 3.5 – Зависимость коэффициента активности бензола и толуола от мольной доли в растворах с Д2ЭГФК при 293,15 К [115]

Низкие коэффициенты активности бензола и толуола в области разбавленных растворов связаны со сродством к полярным растворителям и вполне естественно, что полярные молекулы Д2ЭГФК будут удерживать их в растворе. То, что этот эффект менее выражен у толуола по сравнению с бензолом, также ожидаемо, поскольку добавление метильного радикала в молекулу приближает ее по свойствам к алканам, которые растворяются в полярных растворителях хуже. Сложнее объяснить наличие максимумов в системах с бензолом и толуолом, которые, однако, подтверждаются воспроизводимостью значений в эксперименте.

### **3.2.3 Выбор теории для моделирования неидеальных растворов в системе Д2ЭГФК-н-гексан**

Для выбора математической модели, адекватно описывающей неидеальность системы Д2ЭГФК – углеводородный растворитель, проведён сравнительный анализ трёх подходов, различающихся уровнем учёта межмолекулярных взаимодействий: (1) модель атермического раствора, учитывающая только энтропийный вклад; (2) модель ассоциированного раствора, явно включающая равновесие димеризации экстрагента; (3) групповая модель UNIFAC, позволяющая прогнозировать свойства многокомпонентных смесей на основе аддитивности групповых вкладов. Последовательное усложнение физической картины позволяет выявить доминирующие факторы, определяющие термодинамическое поведение исследуемой системы.

#### **3.2.3.1 Расчет коэффициентов активности экстрагента по модели атермического раствора**

В данном параграфе представлен расчет коэффициентов активности экстрагента в рамках модели атермического раствора. Данный подход выбран в качестве первого этапа моделирования, поскольку он позволяет оценить вклад энтропийного фактора, обусловленного различием в размерах и форме молекул компонентов, при отсутствии учета энтальпийных эффектов смешения ( $\Delta H_{\text{mix}}=0$ ). Применение этой модели служит важным базовым тестом: если даже в простейшем прибли-

жении, игнорирующем специфические межмолекулярные взаимодействия, расчетные значения коэффициентов активности качественно согласуются с экспериментальными данными, это свидетельствует о доминирующей роли стерических факторов в термодинамике исследуемой системы.

При установлении равновесия попарно равны химические потенциалы растворителя и экстрагента в газовой и жидкой фазах.

Согласно уравнению Гиббса-Дюгема (3.2) (при  $T, p = \text{const}$ ):

$$(1 - x_{\text{Д2ЭГФК}})d\mu_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + x_{\text{Д2ЭГФК}}d\mu_{\text{Д2ЭГФК}} = 0 \quad (3.2)$$

Преобразовав выражение (3.2) получаем (3.3):

$$d\ln\gamma_{\text{Д2ЭГФК}} = -\frac{(1 - x_{\text{Д2ЭГФК}})}{x_{\text{Д2ЭГФК}}}d\ln\gamma_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \quad (3.3)$$

Значит активность Д2ЭГФК можно найти по значению площади фигуры, образованной зависимостью логарифма отношения давлений гексана от мольной доли Д2ЭГФК и осью абсцисс.

Согласно теории неидеальности величина коэффициентов активности для атермических растворов равна (3.4):

$$\gamma = \frac{x_1 \cdot V_1}{x_1 \cdot V_1 + x_2 \cdot V_2} \quad (3.4)$$

Предположим, что вместо объемов коэффициенты активности гексана в нашей системе пропорциональны неким коэффициентам А, В и С (3.5).

$$\gamma = \frac{A}{x_1 \cdot B + x_2 \cdot C} \quad (3.5)$$

Преобразуем уравнение (3.5) с получением (3.6):

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{B - C}{A} \cdot x_1 + \frac{C}{A} \quad (3.6)$$

Построим зависимость  $\frac{1}{\gamma}$  от мольной доли гексана (рисунок 3.6)

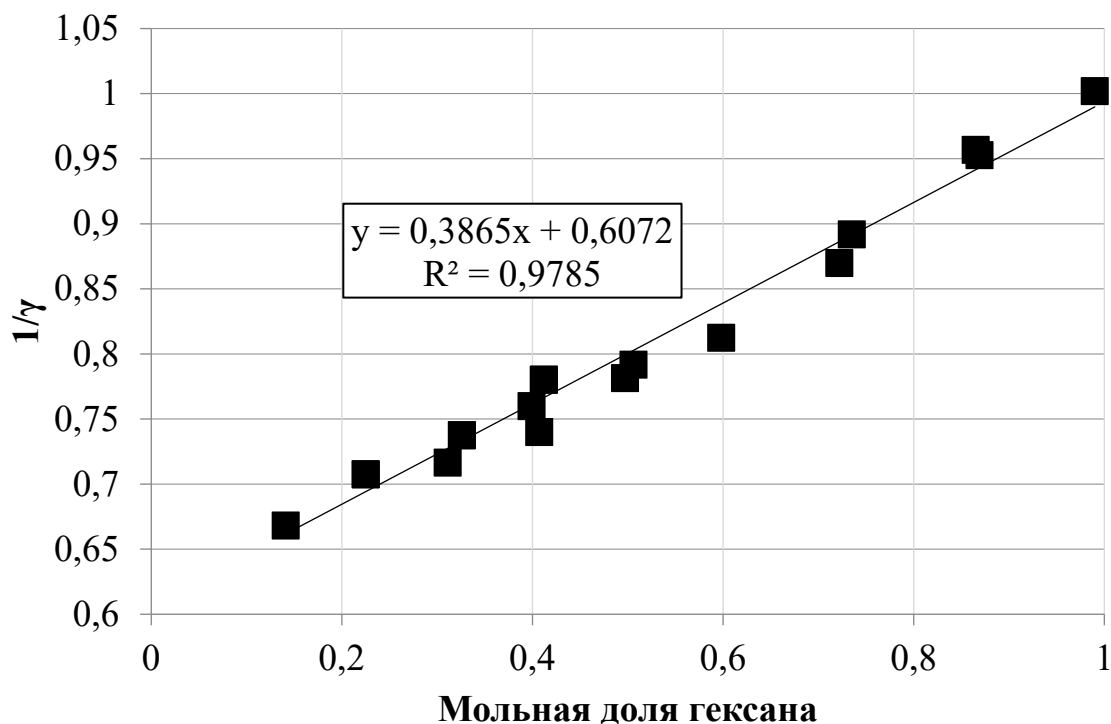


Рисунок 3.6 – Зависимость величины обратной коэффициенту активности растворителя от его мольной доли [составлено автором]

Полученное аппроксимационное уравнение (3.7):

$$\frac{1}{\gamma_1} = 0,3865 (1 - x_2) + 0,6072 \text{ или } \ln \gamma = -\ln (0,3865x_1 + 0,6072) \quad (3.7)$$

По полученному уравнению аппроксимации построим зависимость отношения мольной доли растворителя к экстрагенту от логарифма коэффициента активности (рисунок 3.7).

Находя площадь фигуры, образованной графиком зависимости  $\ln \gamma_{C_6H_{14}}$  от  $\frac{(1-x_{D2ЭГФК})}{x_{D2ЭГФК}}$ , можно найти коэффициенты активности экстрагента (3.8), что по сути является интегралом уравнения (3.3):

$$d \ln \gamma_{D2ЭГФК} = - \frac{(1 - x_{D2ЭГФК})}{x_{D2ЭГФК}} \int d \ln \gamma_{C_6H_{14}} \quad (3.8)$$

При последовательном интегрировании площади фигуры под графиком (нормировка на бесконечно разбавленный раствор, т.е.  $\gamma_{D2ЭГФК} = 1$  при  $x_{D2ЭГФК} \rightarrow 0$ ).

Полученные результаты представлены в таблице 3.6. Рассчитанные значения коэффициентов активности Д2ЭГФК демонстрируют монотонный рост от 1,0 (в предельном разбавлении по экстрагенту) до ~2,48 при мольной доле гексана 0,01,

что отражает усиление неидеальности системы по мере увеличения концентрации экстрагента.

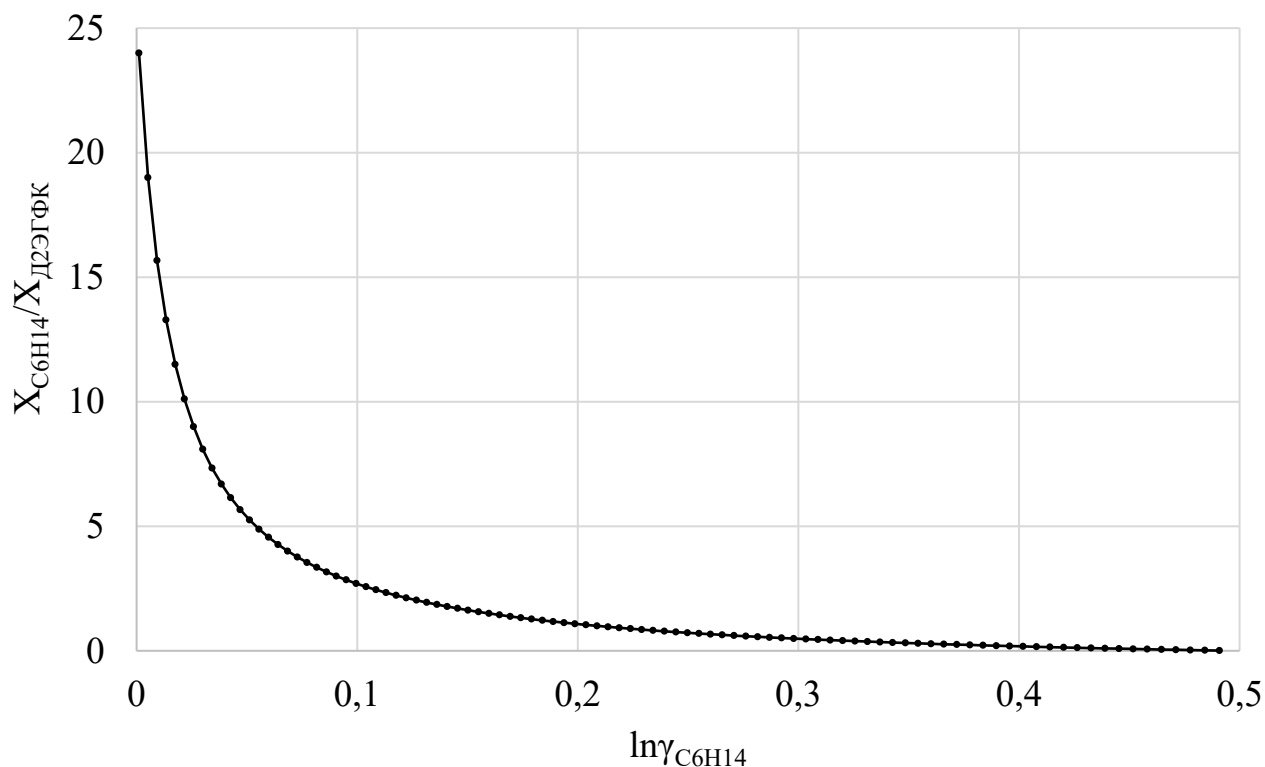


Рисунок 3.7 – Зависимость отношения мольной доли гексана к мольной доле Д2ЭГФК от логарифма коэффициента активности [составлено автором]

Таблица 3.6 - Коэффициенты активности Д2ЭГФК в н-гексане при 293,15 К, полученные согласно расчетам по модели атермического раствора [составлено автором]

$X_{C_6H_{14}}$	$\gamma_{Д2ЭГФК}$	$X_{C_6H_{14}}$	$\gamma_{Д2ЭГФК}$
1	1	0,45	2,281
0,9	1,305	0,4	2,326
0,85	1,516	0,35	2,363
0,8	1,679	0,3	2,394
0,75	1,813	0,25	2,420
0,7	1,924	0,2	2,440
0,65	2,018	0,15	2,456
0,6	2,099	0,1	2,467
0,55	2,169	0,05	2,473
0,5	2,229	0,01	2,475

Модель атермического раствора не обеспечивает адекватного описания экспериментальных данных, поскольку фундаментально игнорирует энтальпийный вклад в неидеальность, связанный с димеризацией Д2ЭГФК за счёт водородных

связей. Однако даже при формальном применении данной модели возникает критическая методическая проблема: расчёт коэффициентов активности экстрагента требует численного интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема в области низких мольных долей Д2ЭГФК ( $x < 0,02$ ), где подынтегральная функция  $x/(1-x)$  от  $\ln(\gamma)$  становится чрезвычайно чувствительной к малым погрешностям экспериментальных данных. В результате ошибка интегрирования накапливается и приводит к систематическому занижению расчётных значений коэффициентов активности Д2ЭГФК на 15–25% по сравнению с физически обоснованными оценками. Именно поэтому для корректного описания термодинамики системы необходим переход к модели ассоциированного раствора, которая явно учитывает равновесие димеризации и позволяет избежать неустойчивости численного интегрирования в области разбавленных растворов.

### 3.2.3.2 Расчет коэффициентов активности экстрагента по модели ассоциированного раствора

В качестве альтернативного варианта неидеального раствора с атермическим поведением, рассмотрим модель ассоциированного раствора. В литературе неоднократно указывается [49, 77, 81, 109], что Д2ЭГФК находится в растворе неполярных растворителей в частично димеризованном состоянии, то есть в растворе протекает обратимая реакция ассоциации  $V+V \leftrightarrow V_2$ . Охарактеризуем данное равновесие константой димеризации  $K$ , тогда раствор можно представить как идеальный, но состоящий из трех видов частиц: молекул гексана, молекул мономера Д2ЭГФК и молекул димера Д2ЭГФК. Тогда для коэффициента активности гексана можно записать выражение (3.9):

$$\gamma = \frac{x_{C_6H_{14}}}{x} = \frac{x}{x + x_D - x_{D_2}} \cdot \frac{1}{x} = \frac{1}{1 - x_{D_2}}, \quad (3.9)$$

где  $x_{C_6H_{14}}$  – истинная мольная доля гексана в растворе;

$x$  – его аналитическая мольная доля;

$x_D$  – аналитическая мольная доля Д2ЭГФК в растворе;

$x_{D_2}$  и  $x_{D_1}$  – количества димера и мономера Д2ЭГФК в 1 моле раствора.

Согласно материальному балансу реакции аналитическая мольная доля Д2ЭГФК – сумма мольных долей мономера и димера, находящихся в растворе, тогда для одного моля раствора:  $x_D = x_{D1} + 2x_{D2}$ .

Для расчета равновесной концентрации димера и мономера при любой мольной доле гексана нужно использовать константу равновесия реакции димеризации, выраженную через мольные доли реагентов в виде (3.10):

$$K_x = \frac{y_{D2}}{(y_{D1})^2} \quad (3.10)$$

где  $y_{D2}$  – это равновесная мольная доля димера Д2ЭГФК в растворе;

$y_{D1}$  – мольная доля его мономера.

С аналитическими мольными долями гексана и Д2ЭГФК эти параметры связаны уравнениями (3.11) и (3.12):

$$y_{D1} = (x_D - 2x_{D2}) / (1 - x_{D2}), \quad (3.11)$$

$$y_{D2} = x_{D2} / (1 - x_{D2}) \quad (3.12)$$

Подставляя уравнения связи (3.11) и (3.12) в уравнение (3.10), получаем квадратное уравнение и, решая его относительно  $x_{D2}$ , получаем (3.13):

$$x_{D2} = \frac{4K_x x_D + 1 - \sqrt{8K_x x_D + 1 - 4K_x x_D^2}}{2 \cdot (4K_x + 1)} \quad (3.13)$$

Подставляя величину  $x_{D2}$  в уравнение для коэффициента активности гексана получаем (3.14):

$$\frac{1}{\gamma_{C6H14}} = 1 - x_{D2} = 1 - \frac{4K_x x_D + 1 - \sqrt{8K_x x_D + 1 - 4K_x x_D^2}}{2 \cdot (4K_x + 1)} \quad (3.14)$$

Уравнение 3.14 позволяет рассчитать коэффициент активности гексана при любых соотношениях компонентов и известной концентрационной константе равновесия  $K_x$ .

Коэффициент активности Д2ЭГФК находим по уравнению (3.15):

$$\gamma_D = \frac{y_{D1}}{x_D} = \frac{(x_D - 2x_{D2})}{(1 - x_{D2}) \cdot x_D} \quad (3.15)$$

С другой стороны, можно найти этот же коэффициент активности путем интегрирования уравнения (3.7). Результаты расчетов представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Коэффициенты активности Д2ЭГФК в н-гексане при 293,15 К, полученные по модели ассоциированного раствора [составлено автором]

$x_{C6H14}$	$Y_{C6H14}$	$\gamma_{Д2ЭГФК}$	$x_{C6H14}$	$Y_{C6H14}$	$\gamma_{Д2ЭГФК}$
0,01	1,7259	0,2595	0,55	1,2027	0,3017
0,05	1,6698	0,2597	0,60	1,1719	0,3125
0,10	1,6050	0,2606	0,65	1,1430	0,3258
0,15	1,5455	0,2620	0,70	1,1161	0,3425
0,20	1,4907	0,2640	0,75	1,0909	0,3636
0,25	1,4400	0,2667	0,80	1,0676	0,3919
0,30	1,3931	0,2700	0,85	1,0461	0,4315
0,35	1,3495	0,2742	0,90	1,0267	0,4927
0,40	1,3089	0,2793	0,95	1,0101	0,6061
0,45	1,2711	0,2854	0,98	1,0008	0,8441
0,50	1,2357	0,2928	0,99	1,2027	0,3017

Численное интегрирование выполняли в диапазоне мольных долей гексана от 0,99 до заданного значения мольной доли гексана  $x$ . Как уже отмечалось, это необходимо, чтобы избежать интегрирования области, в которой подынтегральная функция обращается в бесконечность. Результатом такого интегрирования является не коэффициент активности Д2ЭГФК, а его отношение к коэффициенту активности при мольной доле гексана, равной 0,99. Это значение можно получить, используя выражение (3.14). Найденные таким образом две группы значений коэффициентов активности гексана и Д2ЭГФК можно использовать для расчета суммарной ошибки предсказания. Применительно к н-гексану это будет сумма квадратов отклонений экспериментальных значений от теоретических, а для Д2ЭГФК – отклонения теоретических значений от рассчитанных по уравнению Гиббса–Дюгема. Оба отклонения являются функцией только концентрационной константы димеризации  $K_x$ . Оптимальному значению константы отвечает минимальное значение суммы этих отклонений. Соответствующая зависимость представлена на рисунке 3.8.

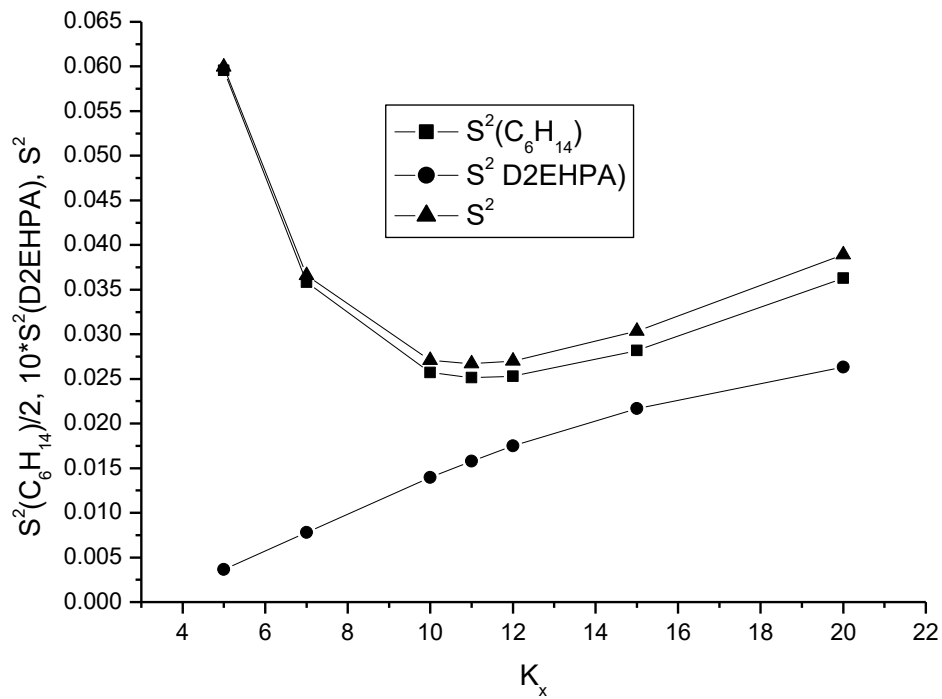


Рисунок 3.8 – Зависимость квадратичного отклонения (S) экспериментальных значений коэффициентов активности гексана, Д2ЭГФК и их суммы от расчетных при различных значениях константы димеризации [составлено автором]

Минимуму суммарного отклонения отвечает значение константы, равное 11,0. На рисунке 3.8 представлены рассчитанные и экспериментальные значения коэффициентов активности компонентов при значении константы, равной 11,0.

Расчет коэффициентов активности Д2ЭГФК по уравнениям (3.7) и (3.15) представлены на рисунке 3.9. На первый взгляд расчет должен был привести к одинаковым значениям. Это следует из того, что коэффициенты активности обоих компонентов в рамках принятой модели неидеальности являются однозначной функцией константы равновесия. Соответственно и квадратичное отклонение должно строго быть равным нулю. Однако можно видеть, что чем ниже константа равновесия, тем меньше разница между коэффициентами активности, рассчитанными по данным уравнениям. Причина в том, что в области чистого гексана зависимость дроби  $x/(1-x)$  от  $\ln \gamma$  тем резче, чем раствор более неидеален. Соответственно и погрешность от выбора метода численного интегрирования уравнения (3.3) будет тем больше, чем выше значение  $K_x$ .

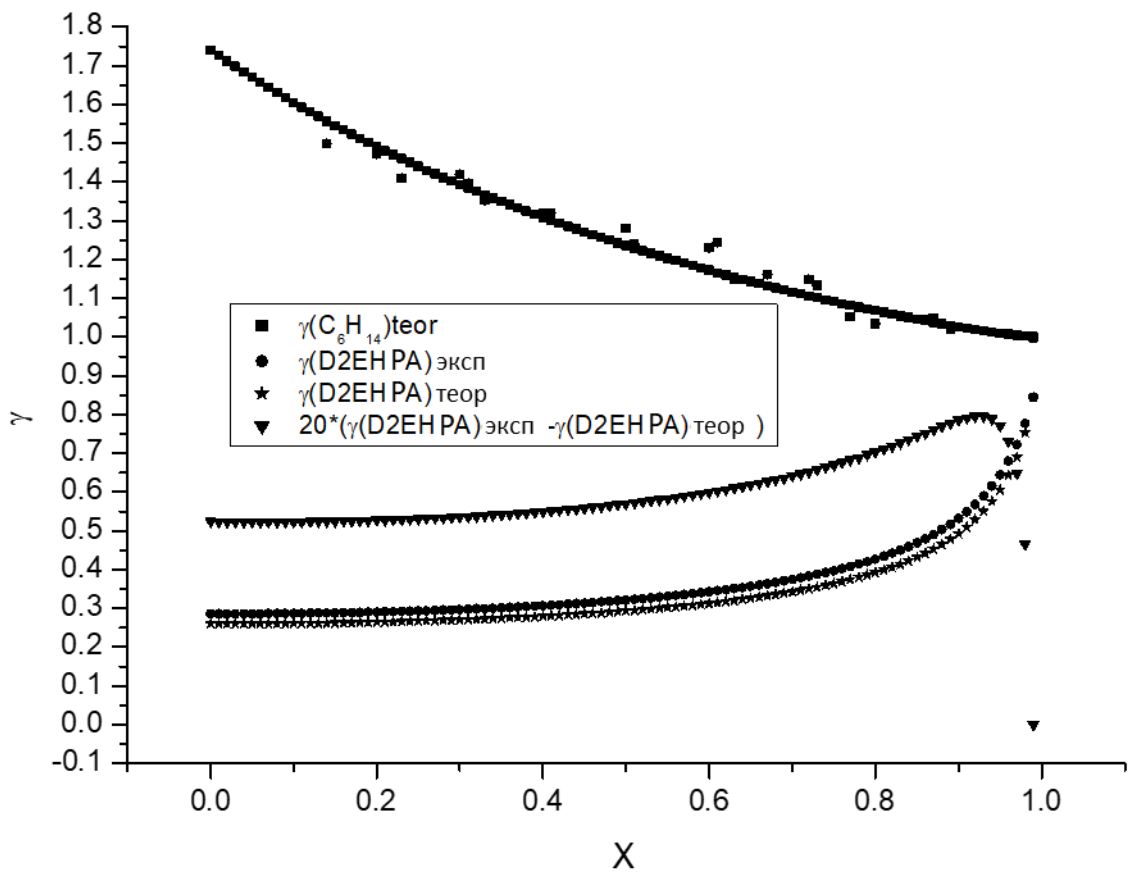


Рисунок 3.9 – Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов активности н-гексана и Д2ЭГФК при  $K_x=11$  [составлено автором]

Как можно видеть из рисунка 3.9, среднеквадратичная ошибка предсказания намного больше для гексана, чем для Д2ЭГФК, и при этом она имеет явно выраженный минимум при  $K_x=11$ .

В заключение рассмотрим вопрос о корректности применения эмпирических зависимостей, подобных представленной на рисунке 3.7, при интегрировании уравнения 3.8 вблизи области «чистого» н-гексана. В нашем случае для коэффициента активности гексана в диапазоне составов  $0,14 \leq x \leq 1$  получена аппроксимационная зависимость уравнения 3.7. С формальной точки зрения эта зависимость содержит первичные экспериментальные данные и должна иметь приоритет перед любыми другими зависимостями вида уравнения 3.14.

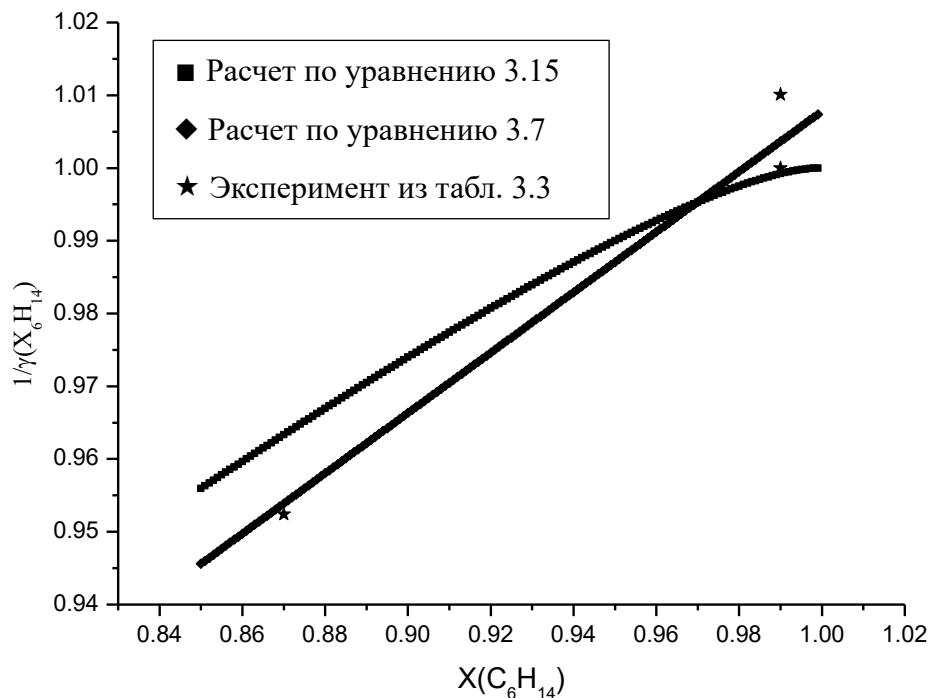
Однако необходимо иметь в виду, что при стремлении  $x_B$  к нулю эта эмпирическая зависимость становится неверной. Действительно, если разложить уравнение 3.14 в ряд Тейлора, то получим совсем другую, квадратичную зависимость (3.16):

$$\frac{1}{\gamma_A} \approx 1 - \frac{2K_x x_B^2}{(4K_x + 1)} \quad (3.16)$$

При значении  $K_x$  равном 11 зависимость приобретает следующий вид (3.17):

$$\frac{1}{\gamma_A} \approx 1 - \frac{2K_x x_B^2}{(4K_x + 1)} = 1 - 0,49 \cdot x_B^2 \quad (3.17)$$

Приравнивая уравнения (3.15) и (3.17) и решая соответствующее квадратное уравнение, находим, что оба уравнения дают совпадающие значения коэффициента активности гексана при  $x_B=0,02$ . Взаимное расположение зависимостей (3.15), (3.16) и экспериментальных данных в области «чистого» н-гексана показано на рисунке 3.10.



Рисунке 3.10 – Эмпирическая, модельная и экспериментальная зависимости обратной величины коэффициента активности н-гексана [составлено автором]

На первый взгляд разница невелика, но поскольку уравнение (3.8) интегрируется в логарифмических координатах, на значение интеграла оказывает большое влияние скорость приближения к единице коэффициента активности н-гексана. В случае уравнения 3.15 она на порядок выше, чем для уравнения 3.16. На практике это означает, что использование уравнения 3.16 при  $X_B < 0,02$  приведет к ошибочным (конкретно сильно заниженным) значениям коэффициента активности Д2ЭГФК.

Таким образом, модель ассоциированного раствора, учитывающая обратимую реакцию димеризации  $\text{Д2ЭГФК } 2\text{HD} \rightleftharpoons (\text{HD})_2$  в неполярных растворителях, в первом приближении адекватно описывает термодинамическое поведение системы Д2ЭГФК–н-гексан при 293,15 К. Представление раствора как идеальной смеси трех компонентов (гексан, мономер, димер) позволяет корректно связать аналитические и истинные мольные доли компонентов. Методом минимизации суммарной квадратичной ошибки между экспериментальными и расчётными значениями коэффициентов активности определено оптимальное значение концентрационной константы димеризации:  $K_x=11,0$ .

Однако, несмотря на физическую обоснованность, данная модель имеет ряд фундаментальных ограничений, препятствующих её использованию в качестве универсального инструмента прогнозирования.

Модель не учитывает взаимодействие между молекулами растворителя и формами нахождения экстрагента (мономером или димером). В частности, она принципиально не способна объяснить экспериментально наблюдаемый сдвиг максимума неидеальности для ароматических углеводородов (бензола, толуола) в область высоких концентраций ( $x>0,8$ ).

Использование эмпирических зависимостей для интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема в области, примыкающей к чистому растворителю ( $x_{\text{Д2ЭГФК}}<0,02$ ), приводит к математическим артефактам. Теоретическое разложение в ряд Тейлора уравнения модели даёт квадратичную зависимость, которая существенно отличается от линейной эмпирической аппроксимации. При интегрировании в логарифмических координатах это различие в скорости стремления коэффициента активности к единице вызывает катастрофическое накопление ошибки и систематическое занижение расчетных значений  $\gamma$  для Д2ЭГФК на 15–25%.

Указанные недостатки свидетельствуют о необходимости перехода к более строгому термодинамическому аппарату, который не требует априорных допущений об идеальности смеси истинных компонентов и способен явно учитывать как стерические (размерно-форменные), так и энергетические факторы неидеальности на молекулярном уровне.

Адекватным инструментом, удовлетворяющим этим требованиям, является групповая модель UNIFAC.

### 3.2.3.3 Расчет коэффициентов активности экстрагента по модели UNIFAC

#### *Расчет параметров энергетического взаимодействия*

Расчет параметров межгруппового взаимодействия производится последовательно. Согласно модели UNIFAC, растворы н-гексана и Д2ЭГФК состоят из групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{HPO}_4$ , причем основная алкильная группа  $\text{CH}_2$ , подразделяется на подгруппы  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ . Подгруппы основной группы энергетически идентичны, т.е. они имеют одни и те же параметры энергетического взаимодействия и различаются только геометрическими характеристиками  $r$  и  $q$ . Энергии взаимодействия групп одной подгруппы будут равны 0. Таким образом, в бинарной системе н-гексан–Д2ЭГФК задача сводится к определению пары энергетических параметров  $A_{\text{CH}_2 \rightarrow \text{HPO}_4}$  и  $A_{\text{HPO}_4 \rightarrow \text{CH}_2}$  ( $A_{\text{CH}_2 \rightarrow \text{HPO}_4} \neq A_{\text{HPO}_4 \rightarrow \text{CH}_2}$ ).

Для расчета параметров энергетического взаимодействия применен алгоритм минимизации по методу последовательного спуска. Алгоритм последовательно просчитывает возможные значения параметров и находит пару  $A_{s \rightarrow t}$  и  $A_{t \rightarrow s}$ , которая, при подстановке в модель, будет давать минимальное расхождение расчетных коэффициентов активности с экспериментальными. Для искомой системы значения параметров составили:  $A_{\text{CH}_2 \rightarrow \text{HPO}_4} = 1199$  и  $A_{\text{HPO}_4 \rightarrow \text{CH}_2} = 54$ . На рисунке 3.11 представлены результаты моделирования коэффициентов активности компонентов бинарной смеси н-гексан–Д2ЭГФК [115].

При замене растворителя на бензол в системе появляется новый фрагмент – ароматический углерод с водородом ( $\text{ACH}$ ). Для него также неизвестны параметры энергетического взаимодействия с группой  $\text{HPO}_4$ . Считая аналогичные величины для пары  $\text{CH}_2 - \text{HPO}_4$  известными, можно рассчитать пару энергетических параметров  $\text{ACH} - \text{HPO}_4$ . Для данной системы значения параметров составили:  $A_{\text{ACH} \rightarrow \text{HPO}_4} = 4650$  и  $A_{\text{HPO}_4 \rightarrow \text{ACH}} = -334$ . Результаты расчетов и измерений в данной бинарной системе представлены на рисунке 3.12 [116].

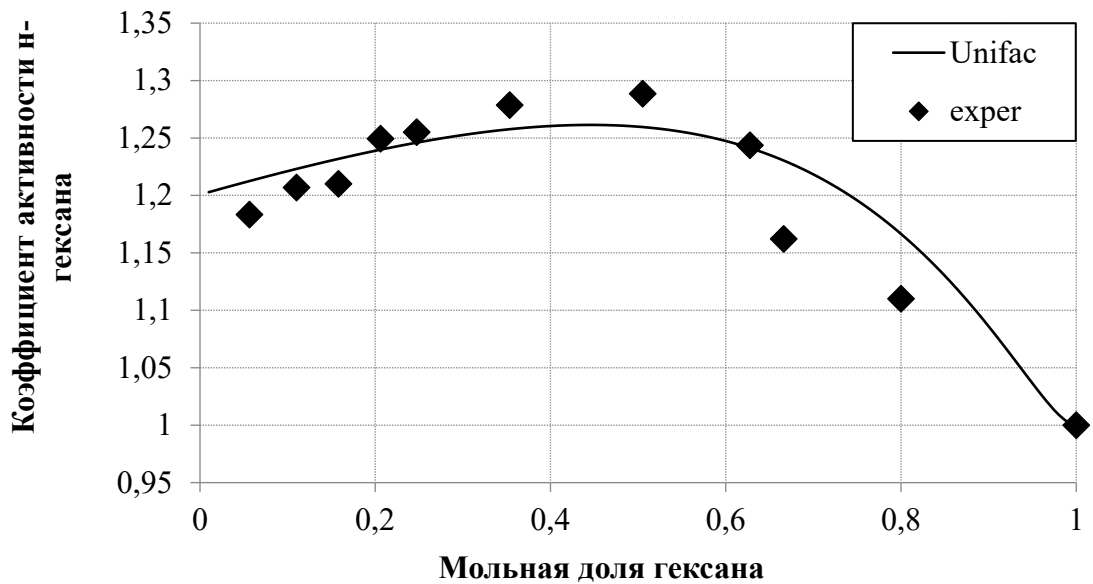


Рисунок 3.11 – Зависимость коэффициента активности н-гексана ( $\gamma_{C_6H_{14}}$ ) от его мольной доли ( $x_{C_6H_{14}}$ ) в системе н-гексан – Д2ЭГФК при 293,15 К: экспериментальные значения и расчет согласно модели UNIFAC [114]

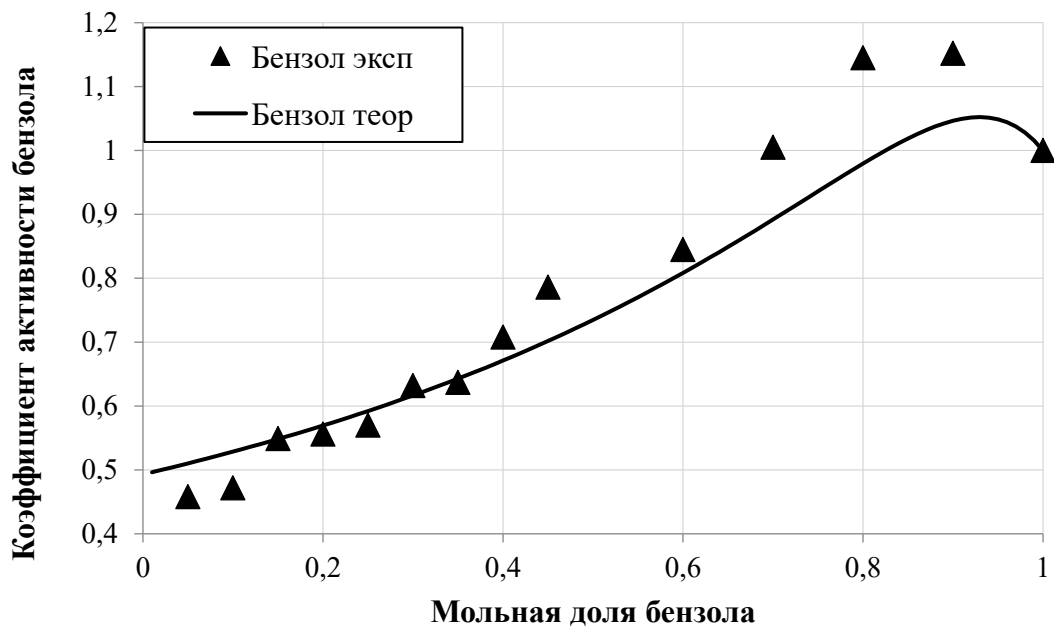


Рисунок 3.12 – Зависимость коэффициента активности бензола ( $\gamma_{C_6H_6}$ ) от его мольной доли ( $x_{C_6H_6}$ ) в системе бензол–Д2ЭГФК при 293,15 К: экспериментальные значения и расчет согласно модели UNIFAC [115]

Аналогично в растворе Д2ЭГФК с толуолом в растворе появляется толуольный фрагмент –  $ACCH_3$  и пара новых неизвестных энергетических параметров  $ACCH_3 - HPO_4$ . Энергетические параметры составили:  $A_{ACCH_3 \rightarrow HPO_4} = 680$  и

$A_{HPO_4 \rightarrow ACSCH_3} = 467$ . Сравнение полученных результатов эксперимента и модели представлено на рисунке 3.13.

График взаимного расположения величин энергий переноса  $E(X \rightarrow HPO_4)$ ,  $E(HPO_4 \rightarrow X)$  на плоскости представлен на рисунке 3.14. Бензольная группа действительно находится на значительном удалении от групп  $ACSCH_3$  и  $CH_2$ .

Поскольку вклад размерного фактора в коэффициенты активности компонентов всех изученных систем невелик, указанные различия в поведении коэффициентов активности говорят о наличии энергетического взаимодействия между фосфорильной группой и бензольным кольцом и, как следствие, приводят к иному набору значений энергий переноса по сравнению с системой гексан – Д2ЭГФК.

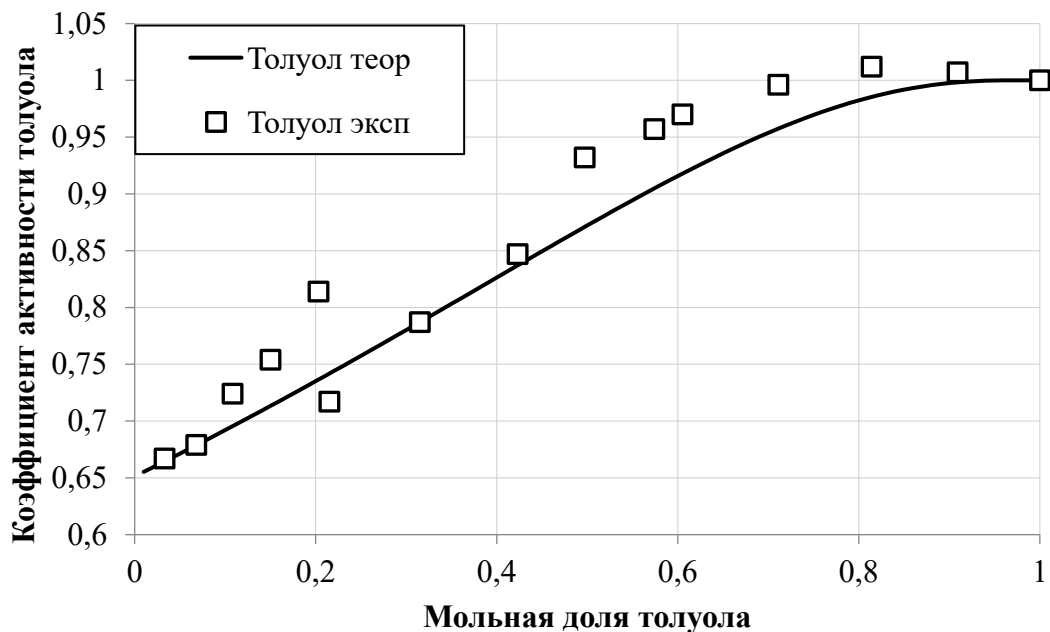


Рисунок 3.13 – Зависимость коэффициента активности толуола ( $\gamma_{C_7H_8}$ ) от его мольной доли ( $x_{C_7H_8}$ ) в системе толуол–Д2ЭГФК при 293,15 К: экспериментальные значения (точки) и расчет согласно модели UNIFAC [115]

Полученные результаты расчетов коэффициентов активности растворителей представлены в таблице 3.8.

При низких молярных долях гексана Д2ЭГФК существует в виде стабильных циклических димеров, гексан лишь немного разбавляет систему, поэтому коэффициенты активности Д2ЭГФК, практически равны 1. При  $x_{C_6H_{14}} = 0,5$  наблюдается

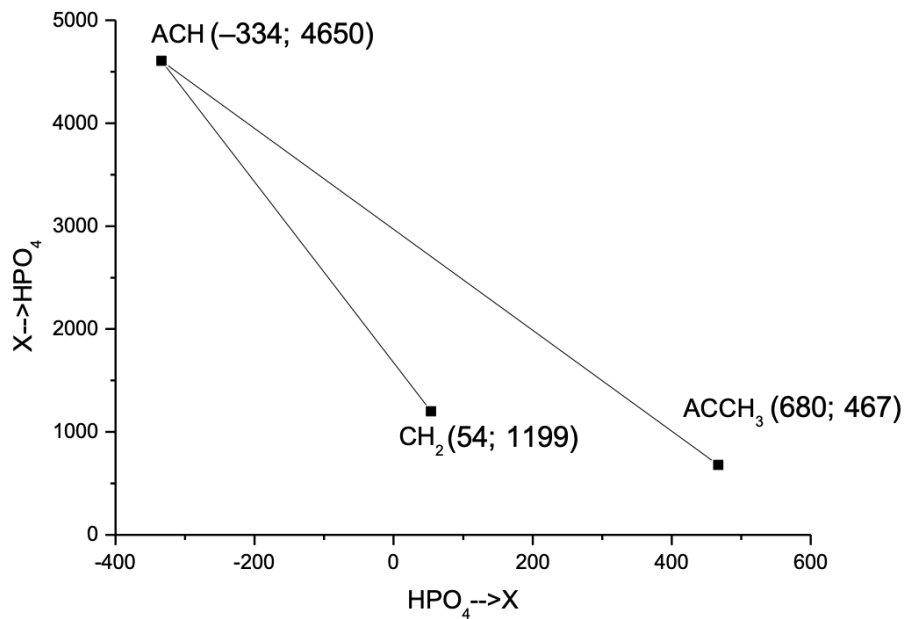


Рисунок 3.14 – Энергии межгруппового переноса в парах  $X \leftrightarrow \text{HPO}_4$ .

$X = \text{CH}_2, \text{ACH}$  и  $\text{ACCH}_3$  [115]

Таблица 3.8 – Коэффициенты активности н-гексана, бензола, толуола и Д2ЭГФК, полученные согласно расчетам по модели UNIFAC [составлено автором]

н-Гексан			Бензол			Толуол		
$X_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$	$Y_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$	$\gamma_{\text{Д2ЭГФК}}$	$X_{\text{C}_6\text{H}_6}$	$Y_{\text{C}_6\text{H}_6}$	$\gamma_{\text{Д2ЭГФК}}$	$X_{\text{C}_7\text{H}_8}$	$Y_{\text{C}_7\text{H}_8}$	$\gamma_{\text{Д2ЭГФК}}$
0,01	1,184	0,99999	0,01	0,4966	1,0000	0,01	0,6631	1,0000
0,02	1,187	0,99996	0,02	0,4999	0,9999	0,02	0,6668	0,9999
0,03	1,189	0,99992	0,03	0,5033	0,9997	0,03	0,6705	0,9998
0,04	1,191	0,9998	0,04	0,5067	0,9995	0,04	0,6743	0,9995
0,05	1,194	0,9997	0,05	0,5101	0,9991	0,05	0,6780	0,9993
0,1	1,205	0,9991	0,1	0,5281	0,9963	0,1	0,6975	0,9970
0,2	1,225	0,996	0,2	0,5680	0,9834	0,2	0,7392	0,9867
0,3	1,242	0,992	0,3	0,6140	0,9580	0,3	0,7848	0,9671
0,4	1,254	0,987	0,4	0,6673	0,9157	0,4	0,8342	0,9356
0,5	1,257	0,985	0,5	0,7293	0,8510	0,5	0,8868	0,8897
0,6	1,249	0,993	0,6	0,8013	0,7577	0,6	0,9407	0,8275
0,7	1,223	1,034	0,7	0,8835	0,6307	0,7	0,9914	0,7503
0,8	1,174	1,175	0,8	0,9711	0,4731	0,8	1,0295	0,6707
0,9	1,093	1,818	0,9	1,0412	0,3190	0,9	1,0361	0,6572
0,95	1,041	3,428	0,95	1,0467	0,3063	0,95	1,0199	0,8136
0,96	1,031	4,271	0,96	1,0428	0,3321	0,96	1,0152	0,8980
0,97	1,020	5,643	0,97	1,0365	0,3930	0,97	1,0103	1,0269
0,98	1,010	8,125	0,98	1,0276	0,5553	0,98	1,0056	1,2340
0,99	1,003	13,383	0,99	1,0156	1,2570	0,99	1,0017	1,5946
1	1	25,443	1	1,0000	2,2754	1	1,0000	2,3034

максимальное нарушение димерной структуры Д2ЭГФК без формирования «гексановой» среды, что обусловлено появлением «пика неидеальности». При высоких молярных долях гексана доминирует гексан, формируется «гексановая» среда с коэффициентом активности растворителя 1 [116].

Сдвиг максимума коэффициента активности растворителей к более высоким молярным долям ароматики отражает большую термодинамическую совместимость ароматических углеводородов с Д2ЭГФК по сравнению с алканами. Димеры Д2ЭГФК частично сохраняются, поэтому неидеальность нарастает медленнее. Максимум коэффициентов активности наблюдается только при сильном преобладании ароматического компонента.

### 3.3 Выводы по главе 3

1. Криоскопические, тензиометрические и ИК-спектральные исследования подтвердили существование ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в растворах алифатических и ароматических углеводородов в виде димеров, стабилизированных системой водородных связей. Степень ассоциации зависит от природы растворителя и увеличивается с ростом длины цепи.

2. Сравнительный анализ газохроматографического и изопиестического методов показал, что газохроматографический метод обеспечивает наибольшую надёжность и точность (суммарная погрешность  $\leq 4\%$ ) при определении коэффициентов активности летучих компонентов в системах с Д2ЭГФК.

3. Экспериментально установлены концентрационные зависимости коэффициентов активности в бинарных системах Д2ЭГФК–углеводородный растворитель. Для н-гексана наблюдается максимум неидеальности при  $x_{\text{гексана}} \approx 0,5$  тогда как для бензола и толуола максимумы смещены в область высоких концентраций растворителя ( $x > 0,8$ ). В разбавленных растворах коэффициенты активности ароматических углеводородов существенно ниже единицы.

4. Установлено, что модель атермического раствора принципиально неприемима из-за игнорирования энтальпийного фактора димеризации. Модель ассоциированного раствора, хотя и учитывает равновесие димеризации, не обеспечивает адекватного описания системы в целом из-за пренебрежения специфическими

сольватационными взаимодействиями и математической неустойчивости численного интегрирования в области предельных разбавлений ( $x_{\text{Д2ЭГФК}} < 0,02$ ).

5. Модель UNIFAC с оптимизированными параметрами межгруппового взаимодействия ( $\text{CH}_2\text{-HPO}_4$ ,  $\text{ACH-HPO}_4$ ,  $\text{ACCH}_3\text{-HPO}_4$ ) успешно описывает коэффициенты активности всех исследованных бинарных систем во всей области составов. Различия в термодинамическом поведении алифатических и ароматических растворителей количественно интерпретированы через энергии межгруппового переноса.

## ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ СИСТЕМЫ Д2ЭГФК-РАСТВОРИТЕЛЬ НА ЭКСТРАКЦИЮ РЗЭ

### 4.1 Определение коэффициентов активности компонентов тройной системы н-гексан–толуол–Д2ЭГФК

#### 4.1.1 Экспериментальное определение коэффициентов активности компонентов в системе н-гексан–толуол–Д2ЭГФК

Для проверки работоспособности модели, т.е. сравнения расчетных значений коэффициентов активности с экспериментальными изучена система н-гексан–толуол–Д2ЭГФК. Система содержит только изученные фрагменты, и по этой причине модель должна удовлетворительно предсказывать коэффициенты активности обоих летучих компонентов.

Несмотря на высокую чувствительность ПИД детектора и условия, обеспечивающие разделение хроматографических пиков, количественный анализ содержания двух летучих компонентов по площади их пиков и определение их активности одновременно не всегда осуществим. При разных концентрациях летучих компонентов в растворе площади их хроматографических пиков в паре могут различаться в 20–100 раз. Это неизбежно приводит к необходимости переключения диапазонов чувствительности детектора при определении разных компонентов и их концентраций.

Использование растворов промежуточного состава вместо стандартных позволяет решить проблему различий в чувствительности по каждому из компонентов смеси. Таким может быть раствор, активность компонентов в котором уже измерена с минимально возможной погрешностью и удовлетворяет условиям: 1) чувствительность детектора при хроматографировании стандартного и исследуемого раствора одинакова; 2) площади пиков стандартного и исследуемого раствора различаются менее чем в 10 раз. При этом расчет активности проводится по следующему уравнению (4.1):

$$a_{solv} = \frac{C_1}{C_1^{int}} \cdot \frac{C_2^{int}}{C_2^{st}} = \frac{C_1}{C_1^{int}} \cdot a_{solv}^{int}, \quad (4.1)$$

где  $C$  – концентрация растворителя в исследуемом растворе, (мг/л);

$C^{int}$  – концентрация растворителя в растворе промежуточного состава, (мг/л);

$C^{st}$  – концентрация растворителя в стандартном растворе, (мг/л);

индексами 1 и 2 помечены разные диапазоны чувствительности электрометра детектора.

Для определения коэффициентов активности в системе н-гексан–толуол–Д2ЭГФК, был приготовлен раствор толуола в гексане. Смесь содержала 80% гексана и 20% толуола. Коэффициенты активности гексана и толуола измерялись газохроматографическим методом. Хроматограмма такой смеси представлена на рисунке 4.1. Затем к смеси добавляли Д2ЭГФК и повторяли измерения для полученного состава. Всего таким образом было изучено 4 состава. Полученные данные представлены на рисунке 4.2.

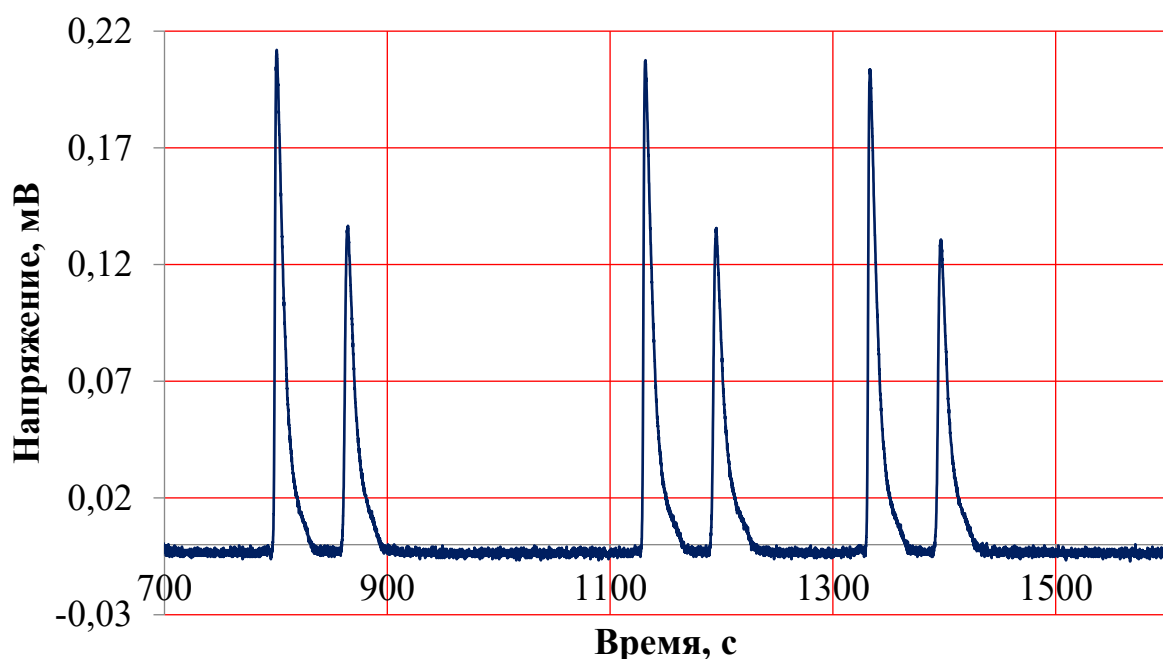


Рисунок 4.1 – Хроматограмма паров гексана и толуола в тройной системе Д2ЭГФК–толуол–гексан [составлено автором]

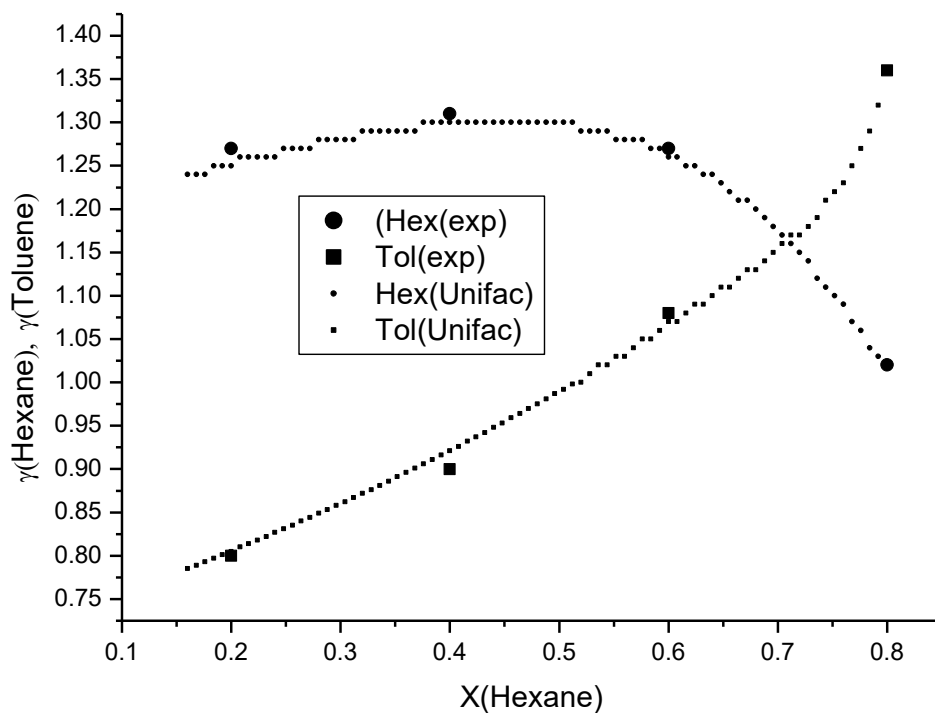


Рисунок 4.2 – Экспериментальные и расчетные коэффициенты активности гексана и толуола в тройной системе Д2ЭГФК–толуол–гексан [115] (крупными маркерами показаны экспериментальные значения)

Газохроматографическое исследование четырёх составов показало полное соответствие экспериментальных значений коэффициентов активности расчётным данным. Это подтверждает адекватность модели и её применимость для предсказания термодинамических характеристик систем, содержащих изученные фрагменты, при условии корректного учёта аналитических погрешностей [116].

#### 4.1.2 Моделирование активности компонентов в системе н-гексан–толуол–Д2ЭГФК

Методология основана на построении изолиний равных коэффициентов активности в треугольнике составов (диаграммы Гиббса), что позволяет визуализировать влияние состава смеси на термодинамическое поведение каждого компонента. Тройная система состоит из алифатического углеводорода (н-гексана), ароматического углеводорода (толуола).

Поскольку модель при известных геометрических и энергетических параметрах групп позволяет найти активности всех компонентов смеси, можно построить линии (или поверхности) равных коэффициентов активности (или активности) для

любого компонента в соответствующем пространстве составов. Такая диаграмма имеет вид треугольника (рисунки 4.3, 4.4, 4.5), грани которого отвечают составу соответствующих бинарных смесей, а вершины – чистому индивидуальному компоненту.

Рассмотрим зависимость коэффициентов активности компонентов тройной системы гексан–толуол–Д2ЭГФК от их содержания. Диаграмма коэффициентов активности н-гексана представлена на рисунке 4.3. Коэффициент активности чистого гексана равен  $\gamma_{C_6H_{14}} = 1$  при  $x_{C_6H_{14}} = 1$ , в бинарной смеси н-гексан–Д2ЭГФК при  $x_{Д2ЭГФК} = 1$   $\gamma_{C_6H_{14}} = 1,2$ , в бинарной смеси н-гексан–толуол при  $x_{C_7H_8} = 1$   $\gamma_{C_6H_{14}} = 1,6$ .

Поскольку коэффициент активности н-гексана в чистом веществе равен единице, то должен существовать хотя бы один луч, выходящий из вершины н-гексана на котором есть хотя бы одна точка, в которой коэффициент активности гексана равен любому заданному числу из диапазона 1,2 до 1,6.

Множество точек (составов), которым отвечает одинаковое значение коэффициента активности гексана, но разные соотношения толуола и Д2ЭГФК в смеси, образуют линию равных коэффициентов активности гексана.

Изменение величины коэффициента активности гексана в диапазоне допустимых значений с заданным шагом, позволяет построить семейство линий равных коэффициентов активности данного компонента. Соответствующие линии в треугольнике составов показаны на рисунке 4.3. Таким образом, наблюдается тенденция монотонного возрастания коэффициента активности н-гексана от 1 до 1,2-1,6 при разбавлении смесью толуол-Д2ЭГФК.

Значения  $\gamma_{C_6H_{14}} > 1$  указывают на положительные отклонения от закона Рауля, то есть молекулам гексана термодинамически невыгодно находиться в среде полярного экстрагента и ароматики.

Более сильное влияние толуола на рост активности гексана по сравнению с влиянием Д2ЭГФК может быть связано с взаимодействием толуола и Д2ЭГФК, вытеснением н-гексана из сольватной оболочки и усилением его неидеальности.

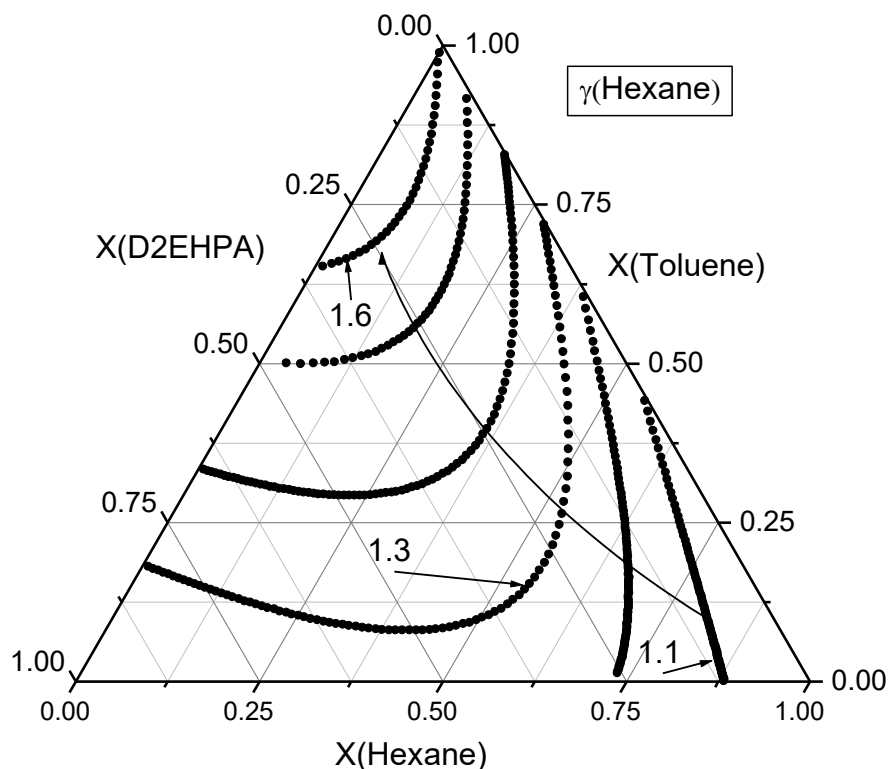


Рисунок 4.3 – Изолинии коэффициентов активности н-гексана в системе Д2ЭГФК-толуол-н-гексан. Изогнутая линия со стрелкой указывает направление возрастания коэффициента активности. Линии проведены с шагом  $\Delta\gamma=0,1$  [115]

Плавное изменение изолиний свидетельствует об отсутствии фазовых расщеплений в изученном диапазоне и предсказуемости поведения системы.

Изолинии коэффициентов активности толуола в системе н-гексан–толуол–Д2ЭГФК представлены на рисунке 4.4. Минимальные значения коэффициентов активности получаются вблизи вершины Д2ЭГФК, как это и наблюдалось в эксперименте. Низкие значения коэффициентов активности толуола в области высоких концентраций Д2ЭГФК подтверждают наличие специфического взаимодействия между ароматическим кольцом толуола и фосфорильной группой кислоты.

По мере удаления от этой вершины коэффициент активности толуола возрастает, достигая единицы примерно при соотношении Д2ЭГФК:гексан, равном 2:3. Интересно, что при этом величина мольной доли самого толуола не имеет большого значения. Изолиния с коэффициентом активности толуола, равным единице, совпадает с лучом, выходящим из вершины толуола к бинарной системе указанного состава. Более того, в окрестностях этого луча можно выделить целую область, где

коэффициент активности толуола близок к единице вне зависимости от мольной доли толуола. Наличие этой области указывает на компенсацию энергетических эффектов – энергии взаимодействия толуол-Д2ЭГФК либо энтропийными факторами, либо взаимодействием с гексаном.

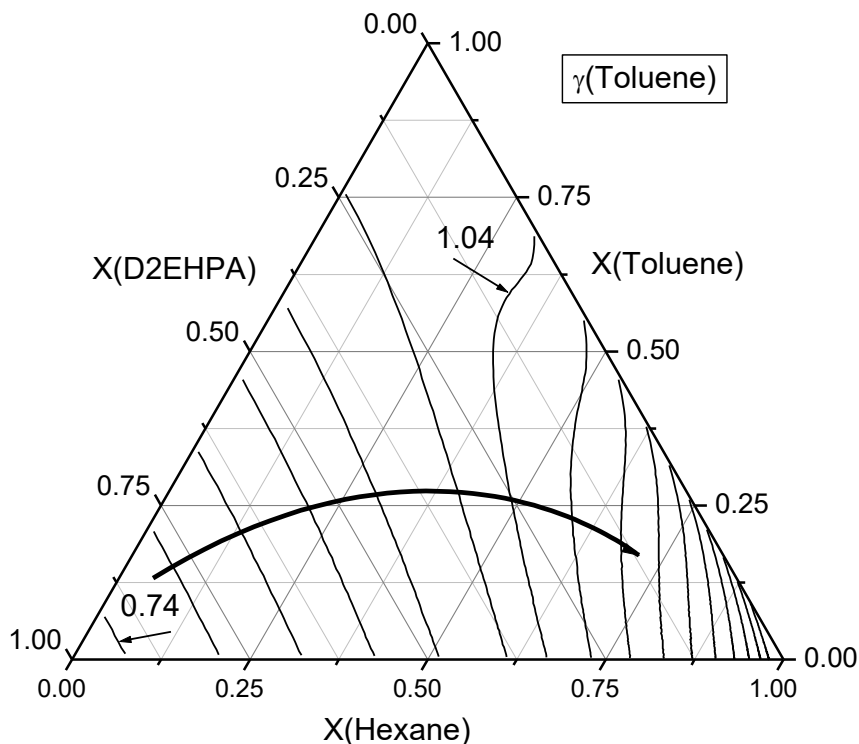


Рисунок 4.4 – Изолинии коэффициентов активности толуола в системе Д2ЭГФК–толуол–н-гексан. Линия со стрелкой указывает направление возрастания коэффициента активности. Изолинии проведены с шагом  $\Delta\gamma=0,05$  [115]

Для Д2ЭГФК изолинии коэффициентов активности в тройной системе представлены на рисунке 4.5. Коэффициенты активности возрастают от вершины толуола по направлению к вершинам Д2ЭГФК и гексана. При этом рост по линии толуол–Д2ЭГФК от  $\gamma_{D2ЭГФК} = 0,7-1$  заметно ниже, чем рост вдоль стороны треугольника толуол-гексан  $\gamma_{D2ЭГФК} = 0,7-2,1$ , причем с ростом мольной доли гексана скорость роста уменьшается, а сам коэффициент активности растет. Сгущение изолиний коэффициента активности Д2ЭГФК вблизи вершины толуола свидетельствует о высокой чувствительности химического потенциала экстрагента к малым добавкам ароматического компонента. Это означает, что даже незначительное замещение алифатического растворителя на ароматический приводит к существенному снижению активности Д2ЭГФК, что может быть использовано для тонкой

настройки экстракционной способности органической фазы без изменения общей концентрации экстрагента.

Активность Д2ЭГФК минимальна в присутствии толуола и возрастает при добавлении н-гексана. Изолинии сгущаются вблизи вершины толуола. Толуол действует подобно модификатору среды, снижая активность кислоты даже при неизменной её концентрации. Это означает, что в присутствии ароматики эффективная концентрация (активность) экстрагента падает.

Поведение толуола (минимум активности вблизи вершины Д2ЭГФК) свидетельствует о специфическом взаимодействии ароматического кольца с фосфорильной группой кислоты. Это удерживает толуол в органической фазе сильнее, чем алкан (гексан), что подтверждается более низкими значениями коэффициентов активности толуола по сравнению с гексаном при эквимольных соотношениях.

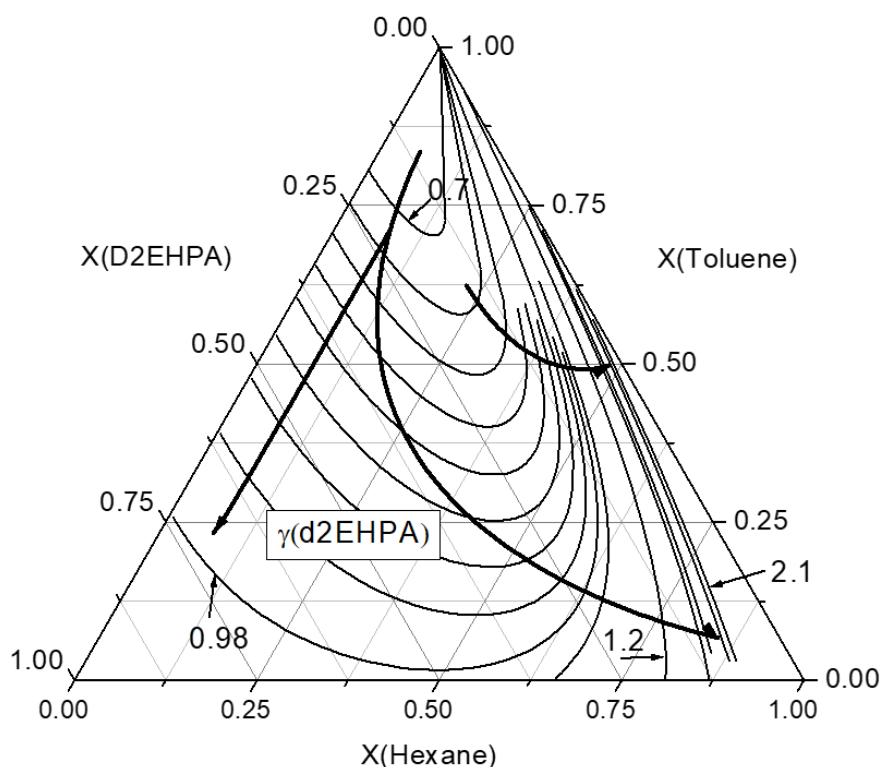


Рисунок 4.5 – Изолинии коэффициентов активности Д2ЭГФК в системе Д2ЭГФК–толуол–н-гексан. Изогнутые линии со стрелкой указывают направления возрастания коэффициентов активности. Изолинии проведены с шагом  $\Delta\gamma=0,1$  вблизи вершины гексана и с шагом  $\Delta\gamma=0,03$  при  $x_{C_6H_{14}} < 0,7$  [115]

Изолинии на рисунке 4.5 показывают, что активность Д2ЭГФК определяется не только его собственной концентрацией, но и природой растворителя. Добавление толуола снижает активность кислоты даже при сохранении её мольной доли. Это открывает возможность тонкой настройки экстракционной способности системы: заменяя часть алканового растворителя на ароматический, можно снизить активность экстрагента и, следовательно, коэффициент распределения металла, не меняя общую концентрацию органической фазы.

Анализ изолиний позволяет сделать фундаментальный вывод о природе сил в системе:

1. Система демонстрирует ярко выраженную селективность к ароматическому компоненту, толуол удерживается в контакте с Д2ЭГФК значительно сильнее, чем гексан: при эквимолярных соотношениях толуол:гексан  $\gamma_{\text{толуола}} < \gamma_{\text{гексана}}$ .

2. Специфическое взаимодействие ароматика – фосфорильная группа является движущей силой неидеальности системы. Это критически важно для процессов экстракции, где Д2ЭГФК используется для извлечения металлов.

3. Замена части алифатического растворителя (н-гексана) на ароматический (толуол) приводит к снижению химического потенциала экстрагента.

Таким образом, замена алканового растворителя на ароматический при сохранении общей концентрации органической фазы приводит к снижению его термодинамической активности и, как следствие, к уменьшению коэффициента распределения металла. Выявленная закономерность открывает возможность целенаправленного управления процессом экстракции. В частности, введение толуола в состав органической фазы позволяет снизить степень извлечения металла, что способствует повышению селективности при разделении элементов со сходными физико-химическими свойствами. В случаях, когда приоритетной задачей является достижение максимального коэффициента распределения, целесообразно применение чистых алифатических растворителей с минимальным содержанием ароматических примесей.

Построенные диаграммы изолиний позволяют прогнозировать поведение системы в любых точках треугольника составов без проведения дополнительных экспериментов. Это особенно ценно для моделирования многоступенчатых экстракционных каскадов. Отсутствие резких скачков активностей и плавный характер изолиний свидетельствуют о термодинамической стабильности системы в исследованном диапазоне, что важно для промышленной эксплуатации как отсутствие риска неожиданного расслоения фаз.

## 4.2 Синтез и свойства соли Д2ЭГФК и эрбия

### 4.2.1 Синтез экстрагируемой соли

Осаждение соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты проводили путем смешивания Д2ЭГФК и соли гексагидрата нитрата РЗЭ, растворенной в небольшом количестве воды в мольном соотношении 1:3. В результате образовывалась труднорастворимая в органических растворителях и воде соль – диалкилфосфат эрбия, которая выпадала в осадок согласно реакции (4.2):



Полученный гелеобразный осадок промывался н-гексаном и просушивался в сушильном шкафу для удаления избытка экстрагента и получения кристаллического осадка. На рисунке 4.6 в качестве примера приведено несколько микрофотографий исследуемого комплекса.

На микрофотографиях, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4.6), видно, что осадок ди-2-этилгексилфосфата эрбия представляет собой агломерированную структуру, состоящую из частиц различного размера. При малом увеличении наблюдаются крупные агрегаты неправильной формы размером до 100–300 мкм с развитой поверхностью. При большем увеличении установлено, что эти агрегаты образованы более мелкими кристаллитами игольчатой и стержневидной формы размером несколько микрометров, которые формируют рыхлые пористые структуры. Такая морфология характерна для коор-

динационных соединений редкоземельных элементов с фосфорорганическими экстрагентами и свидетельствует о высокой степени агрегации первичных кристаллов в процессе осаждения и последующей сушки.

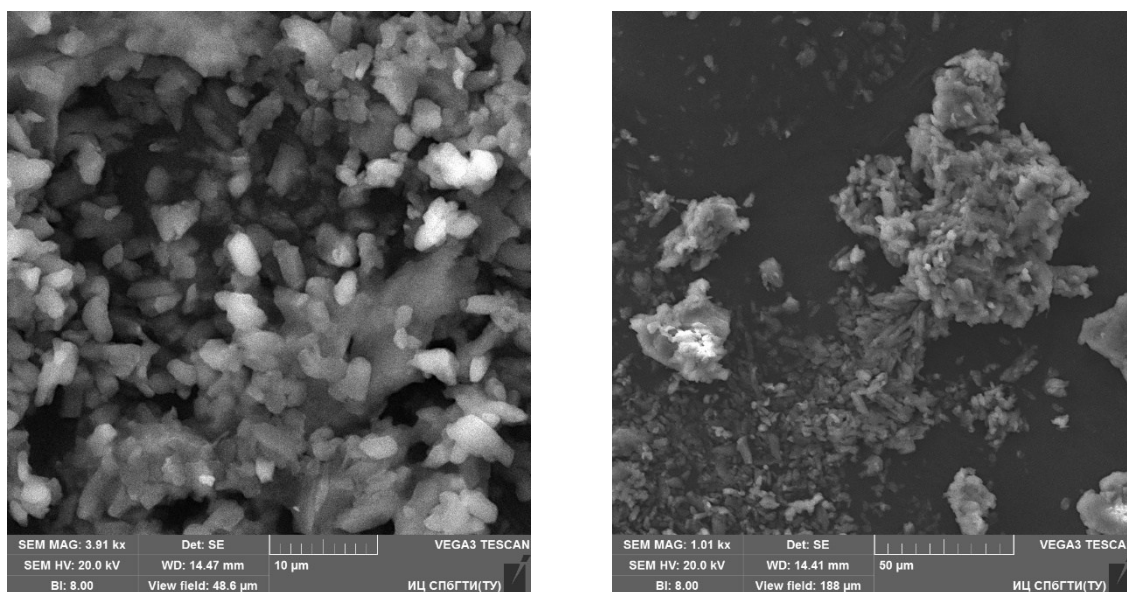


Рисунок 4.6 – Полученный осадок ди-2-этилгексилфосфата эрбия (III)  
[составлено автором]

Шероховатая поверхность частиц и наличие пористой структуры указывают на высокую удельную поверхность полученного осадка, что может оказывать влияние на его физико-химические свойства, включая кинетику растворения и термодинамическую стабильность. Наблюдаемая полидисперсность частиц (наличие как крупных агломератов, так и отдельных мелких кристаллов) вероятно обусловлена условиями осаждения — быстрым смешиванием реагентов и образованием гелеобразного осадка, который в процессе промывки *n*-гексаном и сушки претерпевает дополнительную агрегацию. Полученные данные о морфологии осадка важны для понимания механизма комплексообразования и оптимизации условий выделения диалкилфосфатов редкоземельных элементов.

#### 4.2.2 Результаты рентгеноструктурного анализа

Рефлексы на полученных дифрактограммах для NdD<sub>3</sub> идентичны приведенным в работах [15, 68] (рисунок 4.7). Наличие при малых углах рефлекса с интенсивностью, превышающей на порядок интенсивности остальных наиболее сильных рефлексов, указывает на слоистый характер структуры соединения [15].

Дифрактограмма синтезированного комплекса приведена на рисунке 4.7, в таблице 4.1 приведены дифрактометрические данные, полученные для порошков  $\text{ErD}_3$ .

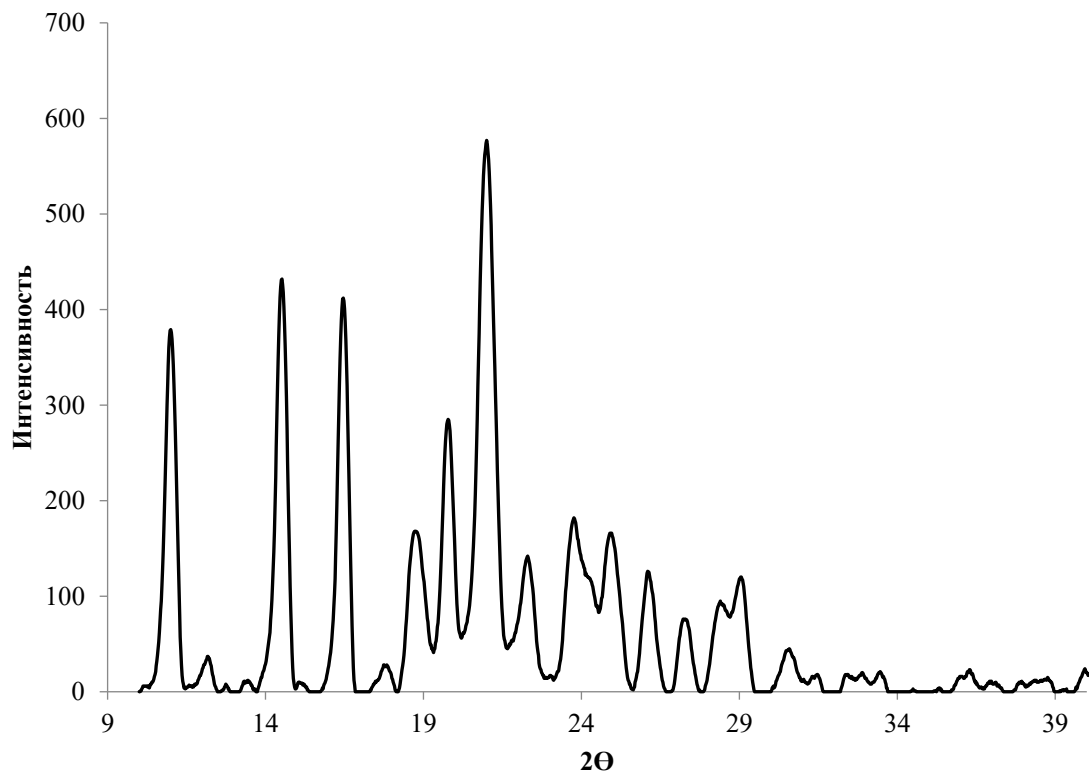


Рисунок 4.7 – Дифрактограмма соли ди-2-этилексилфосфата эрбия (III)  
[составлено автором]

Таблица 4.1 – Набор межплоскостных расстояний и интенсивности линий дифрактограмм ди-2-этилгексилфосфата эрбия [составлено автором]

$2\theta$	$d, \text{Å}$	$I/I^0$
10,99	8,04	66,00
14,50	6,10	75,00
16,45	5,39	72,00
18,77	4,72	30,00
19,77	4,49	50,00
20,98	4,23	100,00
22,24	3,99	25,00
23,70	3,75	31,00
24,22	3,67	21,00
24,91	3,57	29,00
26,10	3,41	23,00
28,69	3,11	21,00

Идентификация образца по базе данных ICDD PDF-4+ не выявила точного совпадения, что объясняется отсутствием карточек для синтетических солей диалкилфосфатов лантаноидов в стандартных кристаллографических базах. Идентификация была проведена с использованием литературных данных, т.к. рефлексы комплексов лантаноидов отличаются лишь незначительным сдвигом. Дифрактограмма индицируется в моноклинной элементарной ячейке с параметрами  $a = 17,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,05 \text{ \AA}$ ,  $\angle\beta (ac) = 93^\circ$ .

Плотность полученной соли была определена методом гидростатического взвешивания и составила  $1,21 \text{ г/см}^3$ , что согласуется с литературными данными [15].

Сравнение кристаллогеометрических параметров солей ди-(2-этилгексил)фосфата неодима ( $a = 19,50 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,26 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,04 \text{ \AA}$ ) [15] и эрбия ( $a = 17,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,05 \text{ \AA}$ ) выявило монотонное уменьшение параметров  $a$  и  $b$  на 9.5% при переходе от неодима к эрбию, что количественно соответствует лантаноидному сжатию сокращение ионного радиуса с  $1,109$  до  $1,004 \text{ \AA}$  для координационного числа 8. Параметр  $c$ , определяемый толщиной гидрофобного слоя из упорядоченных алкильных цепей, остается практически неизменным ( $\Delta < 0,1\%$ ), что подтверждает независимость межслоевого расстояния от природы центрального иона. Полученные данные свидетельствуют о сохранении единого структурного мотива в ряду солей диалкилфосфатов лантаноидов с моноклинной симметрией пространственной группы

Полученные результаты демонстрируют высокую структурную устойчивость семейства солей диалкилфосфатов лантаноидов и позволяют прогнозировать кристалл геометрические параметры для других представителей ряда на основе ионного радиуса металла.

#### 4.2.3 Результаты рентгенофлуоресцентного и элементного анализа

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа с калибровкой по эталонному соединению ( $\text{ErPO}_4$ ), мольное соотношение Er/P для стандартного вещества

составило 1,8, для анализируемой соли – 1,98. Таким образом, теоретическая массовая доля эрбия и фосфора в соли ди-2-этилгексилфосфата равна 64,30 % и 35,70 %, измеренная – 66,44 % и 33,56 %, т.е. соотношение Er/P оказалось одинаковым (в пределах ошибки определения).

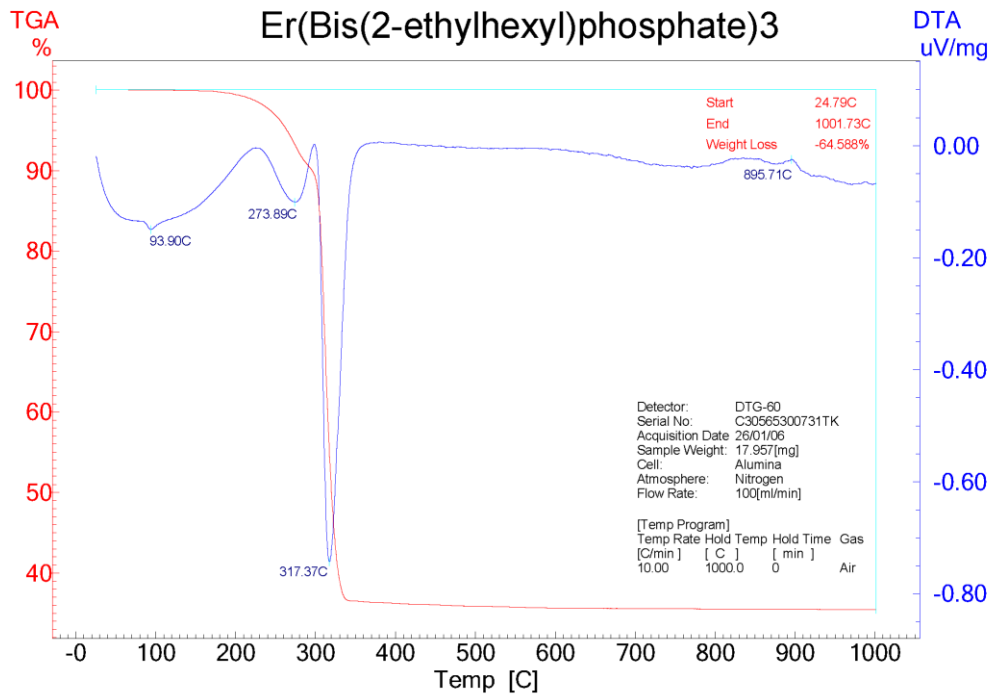
Элементный анализ подтвердил высокое содержание органической компоненты в образце углерода и водорода. Теоретическое содержание С: 51,07% (эксперимент: 50,3%), теоретическое содержание Н: 9,32% (эксперимент: 9,30%)

#### 4.2.4 Результаты термогравиметрического анализа

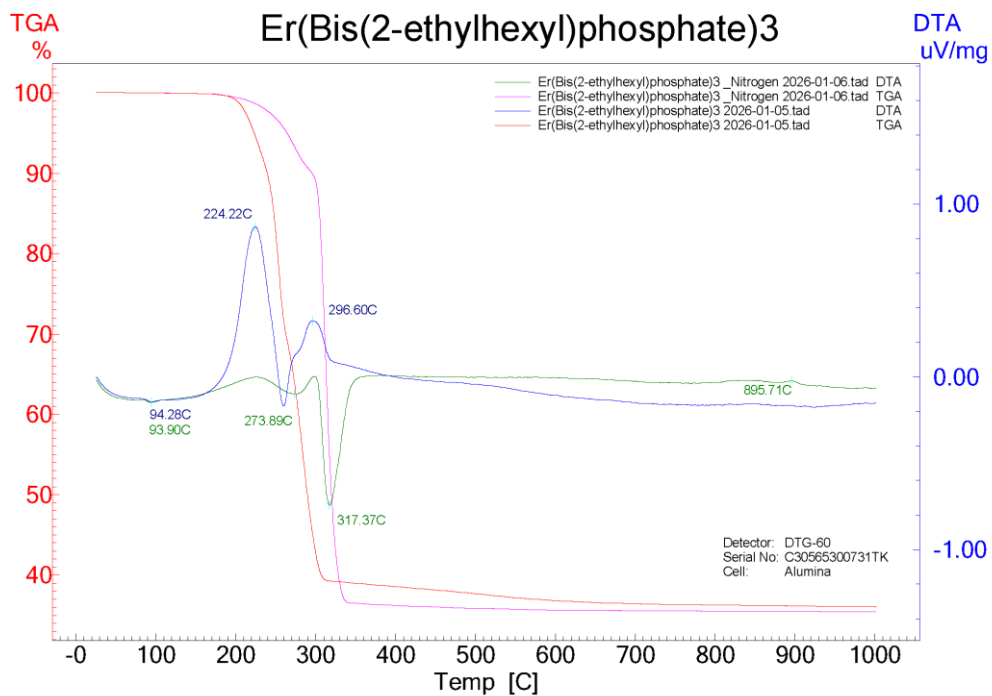
Согласно результатам термоаналитических измерений (ТГА/ДСК и ДСК), представленным на рисунке 4.8 при нагревании комплекса  $\text{ErD}_3$  выявлено три стадии разложения соли ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия: 93,9°C – испарение адсорбированной воды (потеря массы ~5%), 273,9°C – начало разложения органической части, 317,4°C – основная стадия разложения (общая потеря массы 64,59%). Разложение сопровождалось экзотермическим эффектом (рисунок 4.8).

Конечный остаток (35,41%) соответствует оксиду эрбия  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , что подтверждает полное разложение органической компоненты и согласуется с теоретическим расчётом для ди-2-этилгексилфосфата эрбия. Сопоставление с термогравиметрическими данными неорганического фосфата эрбия показало отсутствие стадии разложения органической части, что подтверждает различную природу исследованных соединений.

Следовательно, совокупность данных, полученных методами рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, элементного анализа и термогравиметрии, подтверждает, что синтезированная соль является ди(2-этилгексил) фосфатом эрбия.



(a)



(б)

Рисунок 4.8 - Кривые ТГА и ДСК (а), ТГ/ДТГ (б)  
кристаллического комплекса  $\text{ErD}_3$  [составлено автором]

### 4.3 Оценка параметров энергетического взаимодействия групп $\text{CH}_2$ и модели $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$ по величине растворимости соли в н-гексане и н-нонane

Растворимость соли ди-2-этилгексилфосфата эрбия в н-гексане, н-нонane, бензоле и толуоле при  $T=293,15$ , установленная в настоящей работе, приведена в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Растворимость соли ди-2-этилгексилфосфата эрбия в исследуемых растворителях при  $T=293,15$  [составлено автором]

Растворитель	Растворимость, S, г/100 г	Мольная доля $\text{ErD}_3$ , $\times 10^4$
н-гексан	0,479	3,642
н-нонан	1,778	20,1
бензол	0,077	0,532
толуол	0,117	0,951

Основное электростатическое и донорно-акцепторное взаимодействие с полярными растворителями происходит через координационную сферу металла и фосфатные группы. Органические «хвосты» вносят преимущественно дисперсионный вклад, который можно учесть отдельно или параметризовать.

Для расчета параметров энергетического взаимодействия соли и растворителей была введена в рассмотрение группа  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$ , как модель, сохраняющая ключевой координационный центр - ион эрбия + фосфатные лиганды. Определены ее площадь поверхности и объем. Введение группы  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$  является методически корректный способ выделения химически значимого фрагмента молекулы, ответственного за основные типы межмолекулярных взаимодействий.

Объем группы ( $R_{\text{Er}(\text{PO}_4)_3}$ ) вычисляли, исходя из атомного радиуса катиона  $\text{Er}^{3+}$  (0,104 нм) и известного объема группы  $\text{PO}_4$  согласно выражению (4.3):

$$R_{\text{Er}(\text{PO}_4)_3} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_{\text{Er}^{3+}}^3 \cdot N_A}{15,17} + 3R_{\text{PO}_4} \quad (4.3)$$

где  $r_{\text{Er}^{3+}}$  – ионный радиус катиона эрбия;

$N_A$  – число Авогадро;

15,17 – объем стандартного сегмента;

$R_{\text{PO}_4}$  – объем группы  $\text{PO}_4$  [33].

Площадь данной группы была оценена в приближении сферической формы по уравнению 4.4:

$$Q_{Er(PO_4)_3} = \frac{\sqrt[3]{4\pi \cdot N_A \cdot (3 \cdot R_{Er(PO_4)_3} \cdot 15,17)^2}}{2,5 \cdot 10^9} \quad (4.4)$$

где  $Q_{Er(PO_4)_3}$  – площадь группы  $Er(PO_4)_3$ ;

$2,5 \cdot 10^9$  – площадь стандартного сегмента;

$R_{Er(PO_4)_3}$  – объем группы  $Er(PO_4)_3$ .

Рассчитанные таким образом объем и площадь поверхности группы в стандартных сегментах составили 5,28 и 3,033.

Для расчета параметров энергетического взаимодействия группы  $Er(PO_4)_3$  с группами  $CH_2$ ,  $ACH$  и  $ACCH_3$  были использованы данные по растворимости соли эрбия в четырех растворителях, представленные в таблице 4.2. Как известно, растворимости вещества отвечает такая мольная доля, при которой активность растворенного вещества равна 1, т.е.  $\gamma_{соли} \cdot x_{соли} = 1$ . Трудность заключается в том, что исследуемая соль представляет собой твердое вещество, тогда как модель UNIFAC рассчитывает вклад в коэффициент активности относительно состояния чистой жидкости, т.е. вклад в химический потенциал компонента за счет его перехода из твердого в жидкое состояние моделью UNIFAC не учитывается.

Тем не менее, указанную методическую сложность представляется возможным нивелировать путем сопоставления растворимости идентичной твердой фазы в различных органических средах. В частности, при сравнении растворимости соли эрбия в н-гексане и н-нонане состоянию гетерогенного равновесия соответствует одна и та же твердая фаза, активность которой принимается равной единице. Вследствие этого вклад изменения агрегатного состояния в химический потенциал соли является инвариантным для обоих растворителей и может быть формализован посредством введения дополнительного коэффициента активности  $\gamma_{пл}$  (уравнение 4.5):

$$\mu = \mu^0 + \Delta\mu_{пл} + RT \ln(\gamma_{UNIFAC} \cdot x) = \mu^0 + RT \ln(\gamma_{пл} \cdot \gamma_{UNIFAC} \cdot x), \quad (4.5)$$

где  $\Delta\mu_{пл} = RT \cdot \ln\gamma_{пл} = \Delta H \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}}\right)$ ;

$\Delta H$  – теплота плавления вещества (Дж/моль);

$T_{пл}$  – температура плавления (К);

$T$  – температура раствора (К).

Для насыщенных растворов соли в н-гексане и н-нонane можно записать (уравнение 4.6):

$$\gamma_{пл} \cdot \gamma_{UNIFAC}^{гексан} \cdot x_{соли}^{гексан} = \gamma_{пл} \cdot \gamma_{UNIFAC}^{нонан} \cdot x_{соли}^{нонан} = 1 \quad (4.6)$$

После сокращения на величину гамма плавления, получаем уравнение 4.7 формально аналогичное уравнению для коэффициентов распределения компонента между двумя фазами:

$$\frac{x_{соли}^{гексан}}{x_{соли}^{нонан}} = \frac{\gamma_{UNIFAC}^{нонан}}{\gamma_{UNIFAC}^{гексан}} \quad (4.7)$$

Данное отношение с одной стороны известно из эксперимента по растворимости, а с другой стороны оно является функцией параметров групп, составляющих раствор. В рассматриваемом случае неизвестными являются пара энергетических параметров взаимодействия группы  $\text{CH}_2$  с группой  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$  и группы  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$  с группой  $\text{CH}_2$ . Варьируя эти величины с целью минимизации отклонения расчетного отношения мольных долей от экспериментального, можно найти эти параметры.

От рассмотренной ранее задачи по поиску параметров энергетического взаимодействия групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{HPO}_4$  данная задача отличается только меньшим количеством экспериментальных точек, но это отличие не является принципиальным и может быть устранено использованием других растворителей или варьированием температуры.

На рисунке 4.9 изображены линии равных отклонений отношения расчетных растворимостей соли в н-гексане к н-нонану от экспериментального значения.

Топография целевой функции характеризуется наличием двух вытянутых вдоль координатных осей областей минимума, разделенных седловой точкой. Оптимальные значения параметров энергетического взаимодействия были определены посредством комбинации графического анализа и численной минимизации функции двух переменных.

Полученные параметры составили:  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3\text{-CH}_2 = -400$  и  $\text{CH}_2\text{-Er}(\text{PO}_4)_3 = 2560$ .

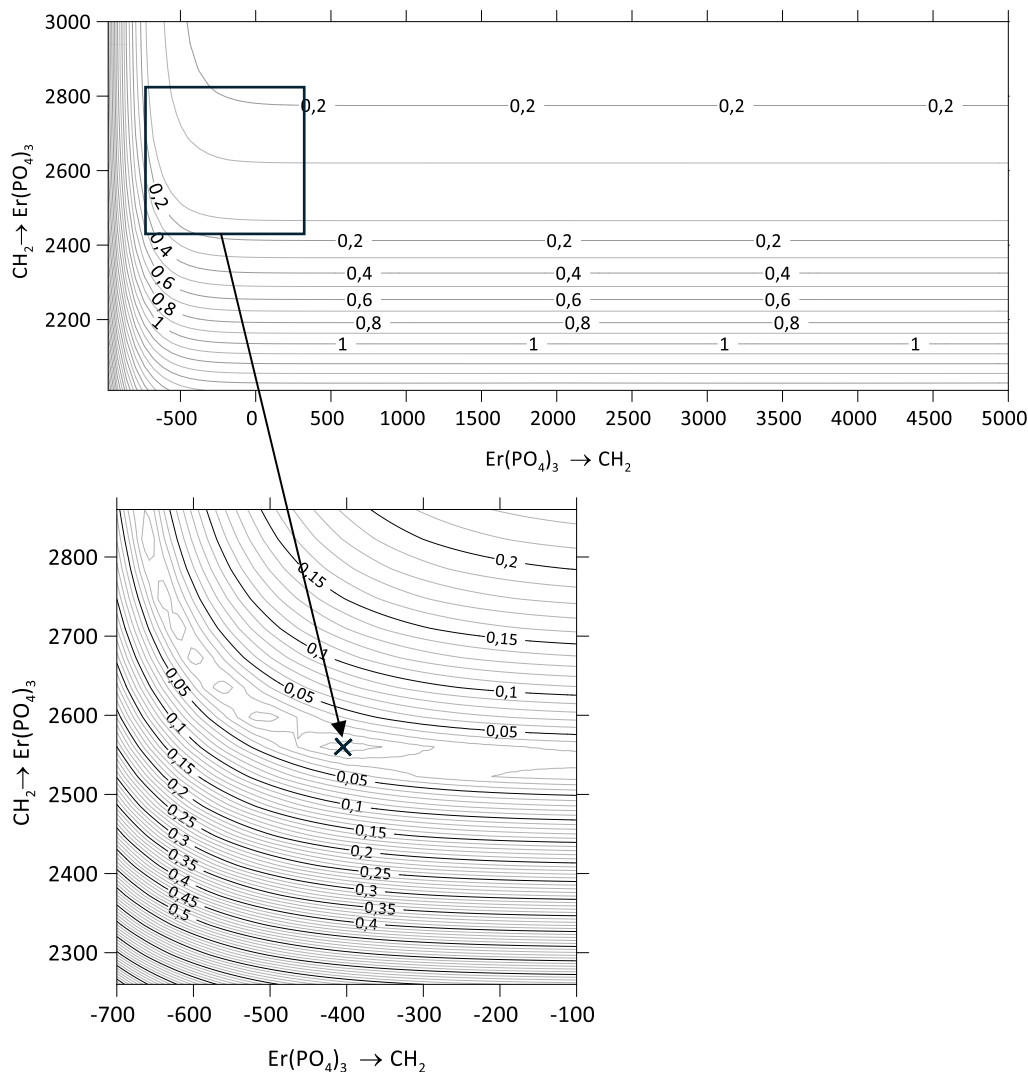


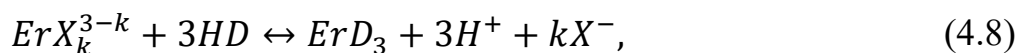
Рисунок 4.9 – Линии равных отклонений отношения растворимости соли в н-гексане и н-нонане от экспериментального значения [составлено автором]

Погрешность согласования экспериментальных и расчетных данных в точке минимума не превышает 0,01%. Однако вытянутая конфигурация области минимума в сочетании с недостаточным количеством экспериментальных точек свидетельствует о слабой обусловленности задачи оптимизации, что требует уточнения параметров в будущих исследованиях. В данной работе полученные параметры были задействованы для оценки степени неидеальности экстракционных растворов.

#### 4.4 Моделирование экстракционных процессов

Полученные данные позволяют оценивать термодинамические величины экстракционных процессов РЗЭ с участием Д2ЭГФК и других эфиров

не полностью замещенных фосфорных кислот. Типичная экстракционная система представляет собой раствор Д2ЭГФК в углеводородном растворителе (керосин), находящемся в равновесии с кислым раствором катиона редкоземельного элемента. Так же допускается наличие других неорганических хлорид, сульфат, нитрат анионов. В водной фазе катионы РЗЭ находятся в виде комплекса с неорганическими лигандами. В простейшем случае данный комплекс взаимодействует с Д2ЭГФК, освобождая эквивалентное количество протонов (ионов водорода), которые преимущественно остаются в водной фазе вместе с неорганическими лигандами. Органическая фаза в результате содержит избыток Д2ЭГФК и соответствующую соль РЗЭ. В наиболее общем виде процесс экстракции можно записать в виде следующего уравнения 4.8:



где X – неорганический лиганд;

HD – Д2ЭГФК.

Термодинамическую константу равновесия можно записать в виде (4.9):

$$K = \frac{a_{ErD_3} \cdot a_H^3 \cdot a_X^k}{a_{D_2EHPA}^3 \cdot a_{ErX_k}}, \quad (4.9)$$

Если считать, что процесс экстракции протекает при избытке ионов водорода, анионов X и низких концентрациях редкоземельного элемента в водной фазе, можно допустить, что активности ионов водорода и неорганических анионов в ходе протекания реакции остаются постоянными. Низкие концентрации РЗЭ в водной фазе позволяют предположить, что по данному компоненту раствор является идеальным и активность можно заменить концентрацией. Тогда уравнение (4.9) можно переписать в следующем виде (4.10):

$$K = \frac{\gamma_{ErD_3} \cdot x_{ErD_3}}{\gamma_{D_2EHPA}^3 \cdot x_{D_2EHPA}^3 \cdot x_{ErX_k}} \cdot A = K_x \cdot A, \quad (4.10)$$

где  $K_x$  – концентрационная константа равновесия;

$A = a_{H^+}^3 \cdot a_X^k \cdot V_{m \text{ орг}}^3$  – произведение активностей ионов водорода, неорганических анионов и молярного объема органической фазы.

Логарифмируя уравнение (4.10), получим уравнение (4.11):

$$\ln K = \ln \frac{x_{ErD_3}}{x_{ErX_k}} - 3 \ln x_{D_2EHPA} + \ln \gamma_{ErD_3} - 3 \ln \gamma_{D_2EHPA} + \ln A, \quad (4.11)$$

Поскольку термодинамическая константа величина постоянная, не зависящая от концентрации, можно утверждать, что правая часть выражения (4.11) тоже не зависит от концентрации. При этом значение константы равновесия будет зависеть от концентраций экстрагента и экстрагируемого вещества только в том случае, если от концентрации этих веществ зависят слагаемые, включающие коэффициенты активности, т.е. выражение  $\ln \gamma_{ErD_3} - 3 \ln \gamma_{D_2EHPA}$ . Если такая зависимость будет отсутствовать, то систему можно объявить квазиидеальной, несмотря на то что каждый из ее участников имеет коэффициент активности отличный от 1.

На основе рассчитанных энергетических и геометрических характеристик фрагментов  $HPO_4$  и  $Er(PO_4)_3$  было проведено моделирование данной комбинации.

Процесс экстракции сводится к накоплению в органической фазе комплекса и одновременной убыли содержания Д2ЭГФК, в соответствии с уравнением 4.8 на 1 моль комплекса расходуется 3 моль Д2ЭГФК. Рассмотрим начальную смесь, содержащую 1 моль додекана, 0,12 моль Д2ЭГФК и 0,0002 моль соли. Выберем шаг, при котором в результате экстракции количество комплекса увеличивается на 0,0005 моль, тогда количество кислоты убывает на  $0,0005 \cdot 3 = 0,0015$  моль. По мере извлечения эрбия из водной фазы, первая величина будет возрастать, а вторая убывать по указанному алгоритму. При этом общее число моль веществ в системе будет также убывать на 0,001 моль за 1 шаг. Поэтому мольные доли компонентов, необходимые для расчета коэффициентов активности находим путем деления количества компонента на сумму молей компонентов в смеси.

Рассмотрим три экстракционных линии, в каждой из которых в начальной смеси содержится 1 моль додекана и 0,0002 моль комплекса, а исходное содержание Д2ЭГФК составляет 0,06, 0,12 и 0,25 моль соответственно. Увеличивая содер-

жание комплекса с шагом 0,0005 моль до конечного содержания 0,0057 моль и постепенно перемещаясь по экстракционной линии, рассчитаем, как при этом будет меняться реакционное произведение коэффициентов активности Д2ЭГФК и комплекса  $P\gamma = \frac{\gamma_{ErD_3}}{\gamma_{D_2EHPA}^3}$ .

В таблице 4.3 и на рисунке 4.10 представлены результаты расчетов мольных долей, реакционного произведения коэффициентов активности и его логарифма для трех описываемых составов.

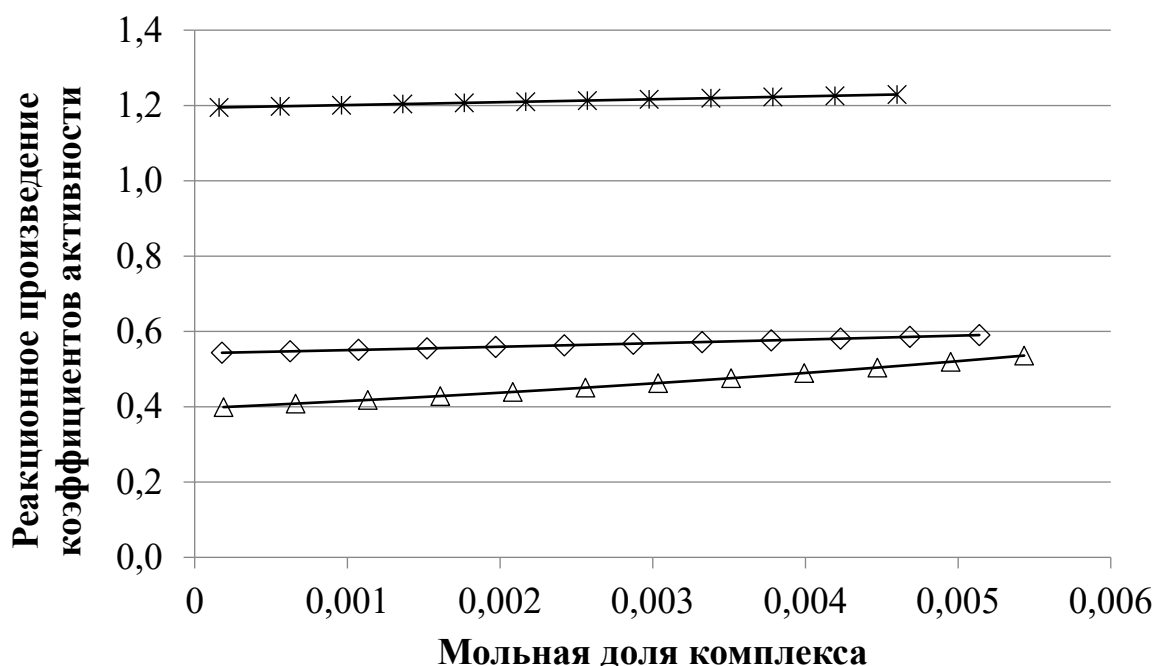


Рисунок 4.10 – Зависимость реакционного произведения коэффициентов активности от мольной доли комплекса при исходном содержании Д2ЭГФК 0,06 моль ( $\triangle$ ), 0,12 моль ( $\diamond$ ) и 0,25 моль ( $*$ )[составлено автором]

Согласно данным, представленным в таблице 4.3 и на рисунке 4.10, реакционное произведение коэффициентов активности остается практически постоянным при любом соотношении экстрагент/комплекс. Однако, величина этого отношения возрастает с ростом содержания Д2ЭГФК. Системы, обладающие такими свойствами, принято называть квазиидеальными [12], поскольку вклад от коэффициентов активности в термодинамические функции не меняется вдоль линии изменения составов. Данный факт является следствием постоянства группового состава раствора вдоль экстракционной линии. В нашем случае такое постоянство выполня-

ется только приблизительно, но при этом следует иметь в виду, что прирост концентрации группы  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$  не искажает существенно первоначальный группой состав.

Таблица 4.3 – Моделирование экстракционного процесса [составлено автором]

$n\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	$n\text{Д2ЭГФК}$	$n\text{ErD}_3$	$\gamma\text{Д2ЭГФК}$	$\gamma\text{ErD}_3$	$\text{P}\gamma$	$\ln\text{P}\gamma$
1	0,12	0,0002	3,198	32,622	0,00	1,00
1	0,1185	0,0007	3,210	32,717	-0,01	0,99
1	0,117	0,0012	3,223	32,815	-0,02	0,98
1	0,1155	0,0017	3,235	32,915	-0,03	0,97
1	0,114	0,0022	3,248	33,017	-0,04	0,96
1	0,1125	0,0027	3,261	33,122	-0,05	0,95
1	0,111	0,0032	3,275	33,229	-0,06	0,95
1	0,1095	0,0037	3,288	33,338	-0,06	0,94
1	0,108	0,0042	3,301	33,450	-0,07	0,93
1	0,1065	0,0047	3,315	33,564	-0,08	0,92
1	0,105	0,0052	3,329	33,681	-0,09	0,91
1	0,1035	0,0057	3,343	33,801	-0,10	0,90
1	0,25	0,0002	1,700	16,576	1,22	3,37
1	0,2485	0,0007	1,701	16,539	1,21	3,36
1	0,247	0,0012	1,702	16,503	1,21	3,35
1	0,2455	0,0017	1,703	16,467	1,20	3,33
1	0,244	0,0022	1,705	16,431	1,20	3,32
1	0,2425	0,0027	1,706	16,396	1,20	3,30
1	0,241	0,0032	1,707	16,360	1,19	3,29
1	0,2395	0,0037	1,708	16,326	1,19	3,28
1	0,238	0,0042	1,709	16,291	1,18	3,26
1	0,2365	0,0047	1,710	16,257	1,18	3,25
1	0,235	0,0052	1,712	16,224	1,17	3,24
1	0,2335	0,0057	1,713	16,191	1,17	3,22
1	0,06	0,0002	6,320	84,504	-1,09	0,33
1	0,0585	0,0007	6,376	85,482	-1,11	0,33
1	0,057	0,0012	6,434	86,484	-1,12	0,32
1	0,0555	0,0017	6,492	87,512	-1,14	0,32
1	0,054	0,0022	6,552	88,566	-1,16	0,31
1	0,0525	0,0027	6,613	89,648	-1,17	0,31
1	0,051	0,0032	6,675	90,758	-1,19	0,31
1	0,0495	0,0037	6,738	91,897	-1,20	0,30
1	0,048	0,0042	6,802	93,067	-1,22	0,30
1	0,0465	0,0047	6,868	94,267	-1,23	0,29
1	0,045	0,0052	6,935	95,500	-1,25	0,29
1	0,0435	0,0057	7,0032	96,7657	-1,27	0,28

Таким образом, моделирование дает возможность соотнести концентрационные константы равновесия с термодинамическими. Данный факт позволяет уменьшить количество экспериментальных измерений, поскольку экспериментально найденные константы равновесия и рассчитанные коэффициенты активности позволяют пересчитать данную экстракционную линию в любую другую.

Еще один важный вывод следует из того, что атомы редкоземельных элементов близки друг к другу по размерам и свойствам. Следовательно, группы, аналогичные  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$  будут иметь близкие энергетические и геометрические параметры для модели UNIFAC. Значит можно ожидать, что и для других РЗЭ указанное свойство квазиидеальности должно иметь место.

Анализ зависимости реакционного произведения коэффициентов активности ( $\Pi\gamma$ ) от состава органической фазы (рисунок 4.9, таблица 4.3) выявляет фундаментальный эффект компенсации неидеальности. В большинстве экстракционных систем концентрационная константа равновесия ( $K$ ) сильно зависит от загрузки органической фазы металлом, так как коэффициенты активности участников реакции меняются разнонаправленно.

Таким образом, на основании проведенного термодинамического моделирования и анализа экстракции ионов эрбия ди-2-этилгексилфосфорной кислотой сформулированы следующие ключевые выводы:

1. В системе Д2ЭГФК–додекан–РЗЭ выявлено, что изменение коэффициентов активности свободного экстрагента и образующегося комплекса происходит согласованно, благодаря чему их комбинация в выражении константы равновесия остается практически постоянной вдоль экстракционной линии;

2. Установленная связь между концентрационной и термодинамической константами позволяет пересчитывать экспериментальные данные, полученные для одного состава органической фазы, на другие условия, сокращая объем необходимых лабораторных исследований константы равновесия;

3. Обоснована применимость группового метода UNIFAC, использование энергетических и геометрических параметров фрагментов  $\text{HPO}_4$  и  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$

позволяет корректно рассчитывать коэффициенты активности в многокомпонентных экстракционных системах и прогнозировать их поведение при изменении состава;

4. Благодаря близости ионных радиусов и координационных свойств лантаноидов, выявленные закономерности квазиидеальности, вероятно, сохраняются для всего ряда редкоземельных элементов;

5. Предложенный подход дает возможность прогнозировать эффективность экстракции для родственных систем, таких как другие РЗЭ и иные фосфорорганические экстрагенты, на основе ограниченного набора экспериментов.

Полученные результаты создают методологическую основу для разработки упрощенных, но физически обоснованных моделей экстракционных процессов с участием РЗЭ, что способствует повышению эффективности проектирования технологических схем разделения и концентрирования редкоземельных элементов.

#### 4.5 Выводы по главе 4

1. Методом газовой хроматографии экспериментально определены коэффициенты активности компонентов в тройной системе н-гексан–толуол–Д2ЭГФК. Установлено полное соответствие экспериментальных данных результатам расчётов по модели UNIFAC, что подтверждает адекватность выбранного термодинамического подхода и возможность его применения для прогнозирования свойств многокомпонентных экстракционных систем без проведения дополнительных экспериментов.

2. Построены диаграммы изолиний коэффициентов активности в треугольнике составов Гиббса. Выявлено, что толуол действует как термодинамический модификатор органической фазы: его присутствие снижает химический потенциал Д2ЭГФК даже при неизменной мольной доле экстрагента. Сгущение изолиний вблизи вершины толуола свидетельствует о высокой чувствительности системы к малым добавкам ароматического компонента, что открывает возможность тонкой настройки экстракционной способности органической фазы путём варьирования соотношения алифатических и ароматических компонентов в растворителе.

3. Синтезирована и охарактеризована соль ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия  $\text{ErD}_3$ . Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 17,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,05 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93^\circ$ . Выявленное уменьшение параметров  $a$  и  $b$  на 9,5% по сравнению с аналогичной солью неодима количественно соответствует эффекту лантаноидного сжатия, тогда как стабильность параметра  $c$  ( $\Delta < 0,1\%$ ) подтверждает определяющую роль органических радикалов в формировании межслоевого расстояния.

4. Комплекс данных элементного анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и термогравиметрии подтвердил стехиометрию синтезированного соединения (соотношение  $\text{Er/P} = 1,98$ ) и его высокую термическую стабильность. Установлено, что разложение органической части комплекса происходит в интервале 273–317 °C с образованием  $\text{Er}_2\text{O}_3$  в качестве конечного продукта (остаток 35,41 мас.%).

5. На основании данных по растворимости соли  $\text{ErD}_3$  в *n*-гексане и *n*-нонane определены параметры энергетического межгруппового взаимодействия в модели UNIFAC:  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3\text{-CH}_2 = -400$  и  $\text{CH}_2\text{-Er}(\text{PO}_4)_3 = 2560$ . Топография целевой функции характеризуется наличием двух вытянутых областей минимума, что указывает на слабую обусловленность задачи оптимизации при ограниченном количестве экспериментальных точек.

6. Проведено термодинамическое моделирование процесса экстракции эрбия с учётом неидеальности органической фазы. Установлено, что реакционное произведение коэффициентов активности Д2ЭГФК и комплекса эрбия остаётся практически постоянным вдоль экстракционной линии при варьировании соотношения экстрагент/комплекс. Выявленный эффект компенсации неидеальности свидетельствует о квазиидеальном поведении системы, что обусловлено постоянством группового состава раствора при протекании реакции экстракции.

7. Установленная связь между концентрационной и термодинамической константами равновесия позволяет пересчитывать экспериментальные данные, полученные для одного состава органической фазы, на другие условия, что существенно сокращает объём необходимых лабораторных исследований. Благодаря близости

ионных радиусов и координационных свойств лантаноидов, полученные закономерности могут быть распространены на весь ряд редкоземельных элементов, а также на другие фосфорорганические экстрагенты.

8. Результаты главы создают методологическую основу для разработки упрощённых, но физически обоснованных моделей экстракционных процессов с участием РЗЭ. Практическая значимость заключается в возможности прогнозирования эффективности экстракции и селективности разделения элементов путём варьирования природы растворителя без изменения общей концентрации экстрагента, что способствует повышению эффективности проектирования технологических схем переработки редкоземельного сырья.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация посвящена решению актуальной научной задачи: экспериментальному исследованию и термодинамическому моделированию неидеальных систем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота – углеводородный растворитель, а также оценке влияния их свойств на эффективность экстракции редкоземельных элементов.

Полученные результаты расширяют фундаментальные представления в области физической химии экстракционных процессов и химической термодинамики многокомпонентных органических растворов. Разработанный термодинамический подход служит методической базой для целенаправленного выбора и оптимизации состава органической фазы, что позволяет сократить эмпирическую составляющую при проектировании технологических схем и повысить эффективность процессов выделения и разделения редкоземельных металлов.

1. Криоскопические, тензиометрические и ИК-спектральные исследования подтвердили, что Д2ЭГФК в растворах алифатических и ароматических углеводородов существует преимущественно в виде димеров, стабилизированных системой водородных связей. Степень ассоциации зависит от природы растворителя и закономерно возрастает с увеличением длины алифатической цепи углеводородного растворителя.

2. Изопиестическим и газохроматографическим методами при 293,15 К определены коэффициенты активности н-гексана, бензола и толуола в бинарных смесях с Д2ЭГФК. Выявлено, что максимумы отклонений от идеальности для ароматических растворителей смещены в область высоких мольных долей (0,8–0,9).

3. Определены энергетические параметры межгруппового взаимодействия ( $\text{HPO}_4\text{--CH}_2$ ,  $\text{HPO}_4\text{--ACH}$ ,  $\text{HPO}_4\text{--ACCH}_3$ ) для модели UNIFAC, и введена структурная группа  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$  с рассчитанными геометрическими характеристиками, что обеспечило возможность прямого расчёта коэффициентов активности в многокомпонентных средах.

5. Экспериментально подтверждена прогностическая способность модели для тройной системы Д2ЭГФК–толуол–н-гексан. Установлено, что замена части

алифатического растворителя на ароматический снижает активность экстрагента, что позволяет регулировать коэффициенты распределения металлов без изменения общей концентрации реагентов в органической фазе.

6. Синтезирован и охарактеризован комплекс ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия (III). Для координационного фрагмента  $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$  рассчитаны объем и площадь поверхности группы, на основании данных о растворимости соли в н-гексане, н-нонане, бензоле и толуоле определены параметры энергетического межгруппового взаимодействия в модели UNIFAC.

6. Впервые на основе термодинамического моделирования обнаружен фундаментальный эффект компенсации неидеальности в процессе экстракции РЗЭ. Реакционное произведение коэффициентов активности свободного экстрагента и образующегося комплекса остаётся постоянным вдоль всей экстракционной линии при различном исходном составе смеси.

Перспективы дальнейших исследований включают расширение разработанной термодинамической модели на другие редкоземельные элементы и экстрагенты на основе диалкилфосфатов, а также её экспериментальную апробацию на реальных растворах фосфорной кислоты. Данные результаты сформируют расчетно-методическую базу для создания специализированного программного обеспечения, предназначенного для автоматизации проектирования и оптимизации схем извлечения и разделения РЗЭ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Алферова, Д.А.** Извлечение редкоземельных металлов из продуктов переработки апатита методом жидкостной экстракции / **Д.А. Алферова** // Философия науки : Научные обзоры, подготовленные в рамках международной научно-образовательной программы, Санкт-Петербург, 16–19 мая 2022 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – С. 34–45.
2. **Алферова, Д.А.** Жидкостная экстракция редкоземельных элементов из продуктов переработки апатита / **Д.А. Алферова** // Актуальные проблемы недропользования : тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 15–21 мая 2022 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2022. – Т. Том 1 – С. 217–218.
3. **Алферова, Д.А.** Физико-химические аспекты экстракционного разделения РЗЭ из растворов переработки апатитового концентрата / **Д.А. Алферова** // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2023. – Т. Том 1 – С. 365–366.
4. **Алферова, Д.А.** Влияние разбавителя на степень димеризации ди-2-этилгексилфосфорной кислоты / **Д.А. Алферова, К.А. Кузьмин, Ю.А. Машукова, О.В. Черемисина** // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2024. – № 1 – С. 113–117 – DOI:10.46418/2079-8199\_2024\_1\_21.
5. Гребенников, С.Ф. Коэффициенты активности низкомолекулярного компонента в набухающих полимерах / С.Ф. Гребенников, Н.П. Лебедева, К.Н. Бусыгин // Высокомолекулярные соединения А. – 2015. – Т. 57 – № 5 – С. 383–389 – DOI:10.7868/S2308112015050089.
6. Ефимов, И.И. Физико-химическое описание равновесий конденсированных фаз в углеводородных системах с участием полициклических соединений: дис. канд. техн. наук: 1.4.4 / Ефимов Игнатий Ильич. – СПб, 2023. – 153 с. с.

7. Морачевский, А.Г. Термодинамика равновесия жидкость - пар / А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская. – под ред. А.Г. Морачевского – Л.: Химия. – 344 с.
8. Национальный проект «Новые материалы и химия». – Москва: Совет при Президенте РФ по стратегическому развитию и национальным проектам, 2023.
9. Об утверждении перечня критических технологий Российской Федерации // Указ Президента Российской Федерации. – 2011. – № 24 – С. 899.
10. Об утверждении стратегии развития промышленности по производству переработке и потреблению редкоземельных металлов до 2035 года. – Москва: Правительство Российской Федерации, 2022.
11. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2025691272 Российская Федерация. Программа для расчета параметров межгруппового энергетического взаимодействия по экспериментальным данным о коэффициентах активности компонентов для равновесия жидкость-пар в рамках модели Юнифак. Заявка № 2025689664: заявл. 29.10.2025: опублик. 13.11.2025 / Поваров В.Г., Черемисина О.В., **Алферова Д.А.**; заявитель/правообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II». – 1.: ил. – Текст: непосредственный.
12. Розен, А.М. Физическая химия экстракционных равновесий / А.М. Розен // Экстракция: теория, применение, аппаратура. – М.: Госатомиздат, 1962. – Т. Вып. 1 – С. 6–87.
13. Суворов, О.В. Коэффициенты активности лекарственных соединений в н-октанол. Серия: Серия: химия и химическая технология / О.В. Суворов. – 2008. – Т. 51 – № 7 – С. 27–30.
14. Татевский, В.М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / В.М. Татевский. – Москва: Гостоптехиздат, 1960. – 413 с.
15. Трифонов, Ю.И. Строение ди-2-этилгексилфосфата неодима и его взаимодействие с газообразным аммиаком / Ю.И. Трифонов, Е.К. Легин, Д.Н. Суглобов // Радиохимия. – 1987. – Т. 29 – № 6 – С. 750–755.

16. Черемисина, О.В. Экспериментальные методы определения коэффициентов активности / О.В. Черемисина, Д.А. Алферова, Ю.А. Машукова // *Естественные и технические науки*. – 2024. – № 1(188) – С. 53–62.
17. Abreu, R.D. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents / R.D. Abreu, C.A. Morais // *Minerals Engineering*. – 2014. – Vol. 61 – P. 82–87 – DOI:10.1016/j.mineng.2014.03.015.
18. Aguirre-Ode, F. Two unified models of associated solutions and their representation of excess enthalpy and vapor-liquid equilibria of alcohol-hydrocarbon systems / F. Aguirre-Ode, F.J. Aguirre // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1993. – Vol. 32 – № 9 – P. 2129–2146 – DOI:10.1021/ie00021a039.
19. Amirsoleymani, A. Phase equilibria of binary and ternary polymer solutions using modified UNIQUAC-based local composition model / A. Amirsoleymani, H. Bakhshi, S.R. Shabanian, K. Movagharnejad // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – Vol. 142 – № 4 – P. 1493–1510 – DOI:10.1007/s10973-020-09562-6.
20. Anderson, T.F. Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria / T.F. Anderson, J.M. Prausnitz // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1978. – Vol. 17 – № 4 – P. 552–561 – DOI:10.1021/i260068a028.
21. Arellano Ruiz, V.C. Environmentally friendly comprehensive hydrometallurgical method development for neodymium recovery from mixed rare earth aqueous solutions using organo-phosphorus derivatives / V.C. Arellano Ruiz, R. Kuchi, P.K. Parhi, J.-Y. Lee, R.K. Jyothi // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10 – № 1 – P. 16911 – DOI:10.1038/s41598-020-74041-9.
22. Baes, C.F.Jr. An isopiestic investigation of di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (DPA) and tri-n-octylphosphineoxide (TPO) in n-octane / C.F.Jr. Baes. – 1962. – T. 66 – № 9 – С. 1629–1634.
23. Bala, A. Applications of an Association Activity Coefficient Model, NRTL-PA, to Alcohol-Containing Mixtures / A. Bala, R. Liu, L. Peereboom, C. Lira // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – DOI:10.1021/acs.iecr.2c01415.

24. Balaram, V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact / V. Balaram // *Geoscience Frontiers*. – 2019. – T. 10 – № 4 – C. 1285–1303 – DOI:10.1016/j.gsf.2018.12.005.

25. Bastos, J.C. Infinite dilution activity coefficients predicted by UNIFAC group contribution / J.C. Bastos, M.E. Soares, A.G. Medina // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1988. – Vol. 27 – № 7 – P. 1269–1277 – DOI:10.1021/ie00079a030.

26. Batchu, N.K. Effect of the diluent on the solvent extraction of neodymium(III) by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) / N.K. Batchu, K. Binnemans // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 177 – P. 146–151 – DOI:10.1016/j.hydromet.2018.03.012.

27. Battsengel, A. Selective Separation of Light and Heavy Rare Earth Elements from the Pregnant Leach Solution of Apatite Ore with D2EHPA / A. Battsengel, A. Batnasan, K. Haga, A. Shibayama // *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. – 2018. – T. 06 – № 05 – C. 517–530 – DOI:10.4236/jmmce.2018.65037.

28. Battsengel, A. Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation / A. Battsengel, A. Batnasan, A. Narankhuu, K. Haga, Y. Watanabe, A. Shibayama // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 179 – P. 100–109 – DOI:10.1016/j.hydromet.2018.05.024.

29. Battsengel, A. Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation / A. Battsengel, A. Batnasan, A. Narankhuu, K. Haga, Y. Watanabe, A. Shibayama // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 179 – P. 100–109 – DOI:10.1016/j.hydromet.2018.05.024.

30. Becker, F. Thermodynamic Excess Functions of Binary Liquid Mixtures with Chain Association of One Component\*. Part I: The Excess Gibbs Free Energy  $GE/RT$  / F. Becker, M. Kiefer, P. Rhensius, H. Schäfer // *Zeitschrift für Naturforschung A*. – 1976. – T. 31 – C. 1651–1660 – DOI:10.1515/zna-1976-1229.

31. Biswas, R.K. Some Physicochemical Properties of (D2EHPA). 1. Distribution, Dimerization, and Acid Dissociation Constants of D2EHPA in a Kerosene/0.10 kmol

m-3 (Na<sup>+</sup>,H<sup>+</sup>)Cl- System and the Extraction of Mn(II) / R.K. Biswas, M.A. Habib, M.S. Islam // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1999. – T. 39 – C. 155–160 – DOI:10.1021/ie9902535.

32. Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii / A. Bondi // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1964. – Vol. 68 – № 3 – P. 441–451 – DOI:10.1021/j100785a001.

33. Bondi, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses* / A. Bondi. – 1st ed. – NY, USA: Wiley: New York, 1968. – 1–512 c.

34. Boussaha, M. Isothermal vapor-liquid equilibria for binary liquid mixtures of ethylmercaptan and propylmercaptan with some common solvents / M. Boussaha, F. Amireche, R. Sahki, B.F. Belaribi, I. Mokbel, J. Jose // *Fluid Phase Equilibria*. – 2023. – Vol. 569 – P. 113763 – DOI:10.1016/j.fluid.2023.113763.

35. Chen, D.-W. Measurements and correlation of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes in 1-heptyl-3-methylimidazolium chloride / D.-W. Chen, C. Zhang, Z.-Y. Zhang, X.-M. Peng, R.-Z. Ren, M.-L. Ge // *Fluid Phase Equilibria*. – 2023. – Vol. 567 – P. 113713 – DOI:10.1016/j.fluid.2022.113713.

36. Cheong, W.C. Determination of green solvents' water activity by inference of freezing point depression [Электронный ресурс] / W.C. Cheong, Z. Hamdi, A. Chapoy, B. Partoon // *Sustainable Processes and Clean Energy Transition*. – 2023. – C. 337–343 – DOI:10.21741/9781644902516-37.

37. Cheremisina, O. Specific features of solvent extraction of REM from phosphoric acid solutions with DEHPA / O. Cheremisina, V. Sergeev, A. Fedorov, A. Iliyna // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. – 2019. – P. 1–7 – DOI:10.1080/25726641.2019.1626658.

38. Cheremisina, O.V. Rare Earth Metal Extraction from Apatite Ores / O.V. Cheremisina, V.V. Sergeev, A.T. Fedorov, A.P. Il'ina // *Metallurgist*. – 2019. – Vol. 63 – № 3–4 – P. 300–307 – DOI:10.1007/s11015-019-00824-9.

39. Cheremisina, O.V. Associated recovery of heavy rare-earth metals in the processing of phosphate raw materials / O.V. Cheremisina, V.V. Sergeev, A.T. Fedorov, E.S. Lukyantseva // *Obogashchenie Rud.* – 2019. – C. 29–35 – DOI:10.17580/or.2019.05.06.

40. Cheremisina, O.V. Synergistic effect of a mixture of ethoxyphosphoric esters and sodium oleate in aqueous solutions / O.V. Cheremisina, A.A. Gorbacheva, D.A. Balandinsky, Y. Lo, P. M.A. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – P. 133314 – DOI:10.1016/j.colsurfa.2024.133314.
41. Clegg, S.L. Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of  $\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  at 298.15 K and Representation with an Extended Ion-Interaction Model / S.L. Clegg, J.A. Rard, D.G. Miller // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2005. – Vol. 50 – № 4 – P. 1162–1170 – DOI:10.1021/jc0495987.
42. Constantinescu, D. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 6 / D. Constantinescu, J. Gmehling // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2016. – Vol. 61 – № 8 – P. 2738–2748 – DOI:10.1021/acs.jced.6b00136.
43. Coutinho, J.A.P. Predictive UNIQUAC: A New Model for the Description of Multiphase Solid–Liquid Equilibria in Complex Hydrocarbon Mixtures / J.A.P. Coutinho // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1998. – Vol. 37 – № 12 – P. 4870–4875 – DOI:10.1021/ie980340h.
44. Coutinho, J.A.P. Predictive local composition models: NRTL and UNIQUAC and their application to model solid–liquid equilibrium of n-alkanes / J.A.P. Coutinho // *Fluid Phase Equilibria*. – 1999. – Vol. 158–160 – P. 447–457 – DOI:10.1016/S0378-3812(99)00085-0.
45. Dalai, B. Physico-chemical properties of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid with apolar solvents from ultrasonic studies / B. Dalai, S.K. Dash, S.K. Singh, N. Swain, B.B. Swain // *Physics and Chemistry of Liquids*. – 2012. – Vol. 50 – № 2 – P. 242–253 – DOI:Acoustic assessment in binary mixtures.
46. Dalai, B. Ultrasonic and  $^{31}\text{P}$  NMR investigations of an acidic nuclear extractant with some monosubstituted benzenes / B. Dalai, S.K. Dash, S.K. Singh, N. Swain, B.B. Swain // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2016. – Vol. 93 – P. 143–150 – DOI:10.1016/j.jct.2015.09.036.
47. Dalai, B. Acoustic assessment in binary mixtures of a polar nuclear extractant, DEHPA with eight non polar diluents at 303.15K – a comparative study / B. Dalai,

S.K. Dash, S.K. Singh, B.B. Nanda // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2020. – Vol. 10 – № 2 – P. 5323–5331 – DOI:10.33263/BRIAC102.323331.

48. Dalai, B. A Comparison Study on Molecular Interaction of an Acidic Organophosphoric Extractant with Substituted Aromatic Hydrocarbon (p-xylene/toluene) at 303.15K / B. Dalai, P. Kar, S.K. Dash, S.K. Singh // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2020. – Vol. 11 – № 3 – P. 10052–10058 – DOI: 10.33263/BRIAC113.1005210058.

49. Danesi, P.R. Activity coefficients of bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid in n-dodecane / P.R. Danesi, G.F. Vandegrift // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. – 1981. – Vol. 17 – № 3–4 – P. 109–115 – DOI:10.1016/0020-1650(81)80039-6.

50. DDBST GmbH Parameters of the Modified UNIFAC (Dortmund) Model [Электронный ресурс] / DDBST GmbH // DDBST — Dortmund Data Bank Software & Separation Technology. – URL: <https://www.ddbst.com/PublishedParametersUNIFACDO.html> (дата обращения: 09.04.2026).

51. Demirel, Y. Simultaneous correlation of excess gibbs energy and enthalpy of mixing by the UNIQUAC Equation / Y. Demirel, H. Gecegörmez // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1989. – Vol. 67 – № 3 – P. 455–461 – DOI:10.1002/cjce.5450670316.

52. Demirel, Y. Calculation of infinite dilution activity coefficients by the NRTL and UNIQUAC models / Y. Demirel // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1990. – Vol. 68 – № 4 – P. 697–701 – DOI:10.1002/cjce.5450680424.

53. Demirel, Y. Simultaneous representation of excess enthalpy and vapor—liquid equilibrium data by the NRTL and UNIQUAC models / Y. Demirel, H. Gecegörmez // *Fluid Phase Equilibria*. – 1991. – Vol. 65 – P. 111–133 – DOI:10.1016/0378-3812(91)87020-A.

54. Derawi, S.O. Application of Group Contribution Models to the Calculation of the Octanol–Water Partition Coefficient / S.O. Derawi, G.M. Kontogeorgis, E.H. Stenby // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40 – № 1 – P. 434–443 – DOI:10.1021/ie000361n.

55. Efimov, I. Use of Partition Coefficients in a Hexane–Acetonitrile System in the GC–MS Analysis of Polyaromatic Hydrocarbons in the Example of Delayed Coking Gas Oils / I. Efimov, V.G. Povarov, V.A. Rudko // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6 – № 14 – P. 9910–9919 – DOI:10.1021/acsomega.1c00691.

56. Farahani, R.K. The interaction of the surface active ionic liquid with nonionic surfactants (Triton X-100 and Triton X-405) in aqueous solution by using tensiometry method / R.K. Farahani, A. Bagheri // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 345 – P. 118260 – DOI:10.1016/j.molliq.2021.118260.

57. Farren, L. Effect of the solvent quadrupolarizability on the strength of the hydrogen bond: Theory vs data for the Gibbs energy and enthalpy of homo- and heteroassociation between carboxylic acids and water / L. Farren, N. Sharifi, S. Clarke, R. Slavchov // The Journal of Chemical Physics. – 2023. – T. 158 – № 21 – DOI:10.1063/5.0137052.

58. Ferreira, O. Extension of the A-UNIFAC model to mixtures of cross- and self-associating compounds / O. Ferreira, E.A. Macedo, S.B. Bottini // Fluid Phase Equilibria. – 2005. – Vol. 227 – № 2 – P. 165–176 – DOI:10.1016/j.fluid.2004.11.009.

59. Fialkovsky, I.S. Determination of the parameters of thermodynamic stability constants of bromide complexes of rare earth metals for modeling the optimal regimes of hydrometallurgical extraction / I.S. Fialkovsky, T.E. Lintinova, D.S. Lutsky, A.A. Alexeev // Arab Journal of Basic and Applied Sciences. – 2022. – Vol. 29 – № 1 – P. 1–9 – DOI:10.1080/25765299.2021.2015897.

60. Fredenslund, A. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures / A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz // AIChE Journal. – 1975. – Vol. 21 – № 6 – P. 1086–1099 – DOI:10.1002/aic.690210607.

61. Gao, Y.-L. Thermodynamics of ammonium sulfate—polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part1. Experiment and correlation using extended uniquac equation / Y.-L. Gao, Q.-H. Peng, Z.-C. Li, Y.-G. Li // Fluid Phase Equilibria. – 1991. – Vol. 63 – № 1–2 – P. 157–171 – DOI:10.1016/0378-3812(91)80028-T.

62. Ghanadzadeh, H. LLE of ternary mixtures of water/acetone/2-ethyl-1-hexanol at different temperatures / H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, M. Alitavoli // Fluid

Phase Equilibria. – 2004. – Vol. 219 – № 2 – P. 165–169 – DOI:10.1016/j.fluid.2004.02.006.

63. Gray, M. Activity Coefficients of di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid in Select Diluents / M. Gray, P. Zalupski, M. Nilsson // *Procedia Chemistry*. – 2012. – Vol. 7 – P. 209–214 – DOI:10.1016/j.proche.2012.10.035.

64. Gray, M.F. Determination of Activity Coefficients of di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid Dimer in Select Organic Solvents Using Vapor Phase Osmometry / M.F. Gray, P. Zalupski, M. Nilsson // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2013. – Vol. 31 – № 5 – P. 550–563 – DOI:10.1080/07366299.2013.785870.

65. Grigorash, D.Yu. Experimental study and modeling of vapor–liquid equilibria and excess molar volumes in the di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid – toluene (cyclohexane, hexane, heptane) systems / D.Yu. Grigorash, S.V. Kurdakova, N.A. Kovalenko, A.E. Moiseev, I.A. Uspenskaya // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2021. – Vol. 163 – P. 106608 – DOI:10.1016/j.jct.2021.106608.

66. Gupta, C.K. Extractive Metallurgy of Rare Earths / C.K. Gupta, N. Krishnamurthy. – Boca Raton: CRC Press, 2005. – 688 c.

67. Hao, Y. Nonrandom Two-Liquid Segment Activity Coefficient Model with Association Theory / Y. Hao, C.-C. Chen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58 – № 28 – P. 12773–12786 – DOI:10.1021/acs.iecr.9b02078.

68. Harada, T. Characterization of iron and rare-earth polymers of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid / T. Harada, M. Smutz, R.G. Bautista // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1972. – Vol. 17 – № 2 – P. 203–204.

69. Hartono, A. Vapor–Liquid Equilibria Data for 2-Piperidineethanol and 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidine in Aqueous Solutions and a UNIQUAC Model Representation / A. Hartono, C. Nøkleby, I. Kim, H.K. Knuutila // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2022. – Vol. 67 – № 1 – P. 159–166 – DOI:10.1021/acs.jced.1c00726.

70. Rare earth elements—critical materials for high technology: USGS Fact Sheet / G.B. Haxel, J.B. Hedrick, G.J. Orris. – Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2002. – C. 1–4.

71. Hayer, N. Modified UNIFAC 2.0-A Group-Contribution Method Completed with Machine Learning / N. Hayer, H. Hasse, F. Jirasek // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2025. – Vol. 64 – № 20 – P. 10304–10313 – DOI:10.1021/acs.iecr.5c00077.
72. Held, C. Modeling aqueous electrolyte solutions. Part 2. Weak electrolytes / C. Held, G. Sadowski // *Fluid Phase Equilibria*. – 2009. – T. 279 – № 1–2 – C. 141–148 – DOI:10.1016/j.fluid.2009.02.015.
73. Hérès, X. Selective Extraction of Rare Earth Elements from Phosphoric Acid by Ion Exchange Resins / X. Hérès, V. Blet, P. Di Natale, A. Ouattou, H. Mazouz, D. Dhiba, F. Cuer // *Metals*. – 2018. – Vol. 8 – № 9 – P. 682 – DOI:10.3390/met8090682.
74. Hidayah, N.N. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review / N.N. Hidayah, S.Z. Abidin // *Minerals Engineering*. – 2018. – Vol. 121 – P. 146–157 – DOI:10.1016/j.mineng.2018.03.018.
75. Hradetzky, G. Phase equilibria in binary and higher systems methanol + hydrocarbon(s) / G. Hradetzky, D.A. Lempe // *Fluid Phase Equilibria*. – 1991. – Vol. 69 – P. 285–301 – DOI:10.1016/0378-3812(91)90040-E.
76. Ivanović, T. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of  $\{y\text{K}_2\text{HPO}_4 + (1 - y)\text{KH}_2\text{PO}_4\}_{(\text{aq})}$  at  $T = 298.15 \text{ K}$  / T. Ivanović, D.Ž. Popović, J. Miladinović, J.A. Rard, Z.P. Miladinović, F.T. Pastor // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2020. – Vol. 142 – P. 105945 – DOI:10.1016/j.jct.2019.105945.
77. Jedináková-Křížová, V. Methods for evaluating the association of some extractants in low polarity solvents / V. Jedináková-Křížová, V. Proyaev, Z. Dvořák // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*. – 1994. – Vol. 183 – № 1 – P. 33–47 – DOI:10.1007/BF02043114.
78. Jyothi, R.K. Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste / R.K. Jyothi, T. Thenepalli, J.W. Ahn, P.K. Parhi, K.W. Chung, J.-Y. Lee // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 267 – P. 122048 – DOI:10.1016/j.jclepro.2020.122048.

79. Kim, K.Y. Fits of Scaling and UNIQUAC Equations to Liquid–Liquid Equilibrium (LLE) Phase Compositions of the Binary Amphiphile 2-Butoxyethanol (1) + Water (2) Measured by the Phase Volume Method / K.Y. Kim, K.-H. Lim // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2001. – Vol. 46 – № 4 – P. 967–973 – DOI:10.1021/je000306l.
80. Kojima, K. Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method / K. Kojima, K. Tochigi. – Elsevier Scientific Pub. Co., 1979.
81. Kolarik, Z. Review: Dissociation, Self-Association, and Partition of Monoacidic Organophosphorus Extractants / Z. Kolarik // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2010. – Vol. 28 – № 6 – P. 707–763 – DOI:10.1080/07366299.2010.515172.
82. Kondratev, S.A. Improvement of concentrate quality in flotation of low-rank coal / S.A. Kondratev, T.A. Khamzina // *Journal of Mining Institute*. – 2024. – T. 265 – № 0 – C. 65–77 – DOI:EDN RJTNNI.
83. Krooshof, G.J.P. On the calculation of nearest neighbors in activity coefficient models / G.J.P. Krooshof, R. Tuinier, G. De With // *Fluid Phase Equilibria*. – 2018. – Vol. 465 – P. 10–23 – DOI:10.1016/j.fluid.2018.02.024.
84. Kurdakova, S.V. Thermodynamic properties of solutions in the system o-xylene–di-2(ethylhexyl)phosphoric acid / S.V. Kurdakova, N.A. Kovalenko, I.A. Uspenskaya // *Moscow University Chemistry Bulletin*. – 2016. – Vol. 71 – № 3 – P. 147–153 – DOI:10.3103/S0027131416030068.
85. Lai, C.H. Group contribution methods for predicting polymer-polymer miscibility from heats of mixing of liquids. 1. Comparison of the modified Guggenheim quasi-chemical (MGQ) and UNIQUAC models / C.H. Lai, D.R. Paul, J.W. Barlow // *Macromolecules*. – 1988. – Vol. 21 – № 8 – P. 2492–2502 – DOI:10.1021/ma00186a031.
86. Larochelle, T. A Fundamental Economic Assessment of Recovering Rare Earth Elements and Critical Minerals from Acid Mine Drainage Using a Network Sourcing Strategy / T. Larochelle, A. Noble, P. Ziemkiewicz, D. Hoffman, J. Constant // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11 – № 11 – P. 1298 – DOI:10.3390/min11111298.
87. Li, Y. Thermodynamic parameters and infinite dilution activity coefficients for organic solutes in deep eutectic solvent: Choline Chloride + 1,5-Pentanediol / Y. Li,

W. Wang, Q. Wang, N. Yalikun, J. Tang // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2022. – Vol. 170 – P. 106784 – DOI:10.1016/j.jct.2022.106784.

88. Liaw, H.-J. Prediction of miscible mixtures flash-point from UNIFAC group contribution methods / H.-J. Liaw, V. Gerbaud, Y.-H. Li // *Fluid Phase Equilibria*. – 2011. – Vol. 300 – № 1–2 – P. 70–82 – DOI:10.1016/j.fluid.2010.10.007.

89. Lichtenstein, T. Solute- and solvent-based electromotive force cells for activity measurements of electroactive species in molten salts / T. Lichtenstein, K.L. Hawthorne // *Electrochimica Acta*. – 2022. – Vol. 424 – P. 140675 – DOI:10.1016/j.electacta.2022.140675.

90. Litvinova, T.E. The mechanism and thermodynamics of ethyl alcohol sorption process on activated petroleum coke / T.E. Litvinova, A.A. Tsareva, M.E. Poltoratskaya, V.A. Rudko // *Journal of Mining Institute*. – 2024. – C. 1–12.

91. Liu, T. Further improvement for separation of heavy rare earths by mixtures of acidic organophosphorus extractants / T. Liu, J. Chen, H. Li, K. Li, D. Li // *Hydrometallurgy*. – 2019. – Vol. 188 – P. 73–80 – DOI:10.1016/j.hydromet.2019.06.008.

92. Liu, J. Mean activity coefficients of KCl in the KCl + SrCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O solutions at 278.15 K determined by cell potential method and their application to the prediction of solid-liquid equilibria of the KCl + SrCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O system / J. Liu, S.-H. Sang, Q. Ge, Y.-X. Fu, R.-Z. Cui // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – Vol. 352 – P. 118518 – DOI:10.1016/j.molliq.2022.118518.

93. Lukyantseva, E.S. Increasing the depth of apatite processing by extracting rare-earth elements / E.S. Lukyantseva, V.V. Sergeev // *E3S Web of Conferences* / под ред. V.S. Litvinenko. – 2021. – T. 266 – C. 02002 – DOI:10.1051/e3sconf/202126602002.

94. Lumetta, G.J. Neodymium(III) Complexes of Dialkylphosphoric and Dialkylphosphonic Acids Relevant to Liquid–Liquid Extraction Systems / G.J. Lumetta, S.I. Sinkov, J.A. Krause, L.E. Sweet // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – Vol. 55 – № 4 – P. 1633–1641 – DOI:Batchu.

95. Macedo, E.A. Thermodynamics of Ternary Mixtures Containing Sugars. SLE of D -Fructose in Pure and Mixed Solvents. Comparison between Modified

UNIQUAC and Modified UNIFAC / E.A. Macedo, A.M. Peres // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40 – № 21 – P. 4633–4640 – DOI:10.1021/ie0102596.

96. Magnussen, T. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria / T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1981. – Vol. 20 – № 2 – P. 331–339 – DOI:10.1021/i200013a024.

97. Maksimova, V. Study of the composition and properties of the beneficiation tailings of currently produced loparite ores / V. Maksimova, E. Krasavtseva, Y. Savchenko, P. Ikkonen, I. Elizarova, V. Masloboev, D. Makarov // *Journal of Mining Institute*. – 2022. – T. 256 – C. 642–650 – DOI:10.31897/PMI.2022.88.

98. Manzoor, A. Entropy contributions to phase stability in binary random solid solutions / A. Manzoor, S. Pandey, D. Chakraborty, S. Phillpot, D. Aidhy // *npj Computational Materials*. – 2018. – T. 4 – C. 1–10 – DOI:10.1038/s41524-018-0102-y.

99. Marcilla, A. Simultaneous VLLE data correlation for ternary systems: Modification of the NRTL equation for improved calculations / A. Marcilla, M.M. Olaya, J.A. Reyes-Labarta // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 426 – P. 47–55 – DOI:10.1016/j.fluid.2015.12.047.

100. Martins, M.A.R. Tetraalkylammonium Chlorides as Melting Point Depressants of Ionic Liquids [Электронный ресурс] / M.A.R. Martins, D.O. Abranches, L.P. Silva, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho // *Journal of Solution Chemistry*. – 2023. – DOI:10.1007/s10953-023-01285-0.

101. Massaldi, H.A. Simple technique to determine solubilities of sparingly soluble organics. Solubility and activity coefficients of d-limonene, butylbenzene, and n-hexyl acetate in water and sucrose solutions / H.A. Massaldi, C.J. King // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1973. – Vol. 18 – № 4 – P. 393–397 – DOI:10.1021/je60059a024.

102. Mejía, A. Phase equilibria and interfacial properties of selected methane + n-alkane binary mixtures / A. Mejía, M. Cartes, G. Chaparro, E. Feria, F.J. Blas, J.M. Míguez, J. Algaba, E.A. Müller // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 341 – P. 116918 – DOI:10.1016/j.molliq.2021.116918.

103. Mgxadeni, N. Influence of hydrogen bond donor on zinc chloride in separation of binary mixtures: Activity coefficients at infinite dilution / N. Mgxadeni, O. Mmelesi, B. Kabane, I. Bahadur // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – Vol. 351 – P. 118596 – DOI:10.1016/j.molliq.2022.118596.

104. Mishra, B.B. D2EHPA is a potential extractant for extraction of europium and samarium from chloride medium / B.B. Mishra, N. Devi // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 30 – P. 254–257 – DOI:10.1016/j.matpr.2020.01.355.

105. Mohamed Takip, K. Extraction Efficiency Study of Dysprosium and Neodymium from Acetic Leaching Solution of Xenotime by Di-(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid / K. Mohamed Takip, N. Md Saleh, R. Hazan, A.A.I. Luthfi // *Sains Malaysiana*. – 2024. – T. 53 – № 12 – C. 3377–3388 – DOI:10.17576/jsm-2024-5312-20.

106. Mohammadi, M. Separation of ND(III), DY(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA / M. Mohammadi, K. Forsberg, L. Kloos, J. Martinez De La Cruz, Å. Rasmuson // *Hydrometallurgy*. – 2015. – Vol. 156 – P. 215–224 – DOI:10.1016/j.hydromet.2015.05.004.

107. Mousavi, N.S. Predicting the surface tension of mixtures of fatty acid ethyl esters and biodiesel fuels using UNIFAC activity coefficients / N.S. Mousavi, A. Romero-Martínez, L.F. Ramírez-Verduzco // *Fluid Phase Equilibria*. – 2020. – Vol. 507 – P. 112430 – DOI:10.1016/j.fluid.2019.112430.

108. Mustafa, E. Extraction of Some Rare Earth Elements (La, Pr and Er) from Citrate Medium Using D2EHPA in kerosene. / E. Mustafa, Z. Hasanien, Y. El-Nadi, S. M. Abdelwahabb, H. Aly // *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*. – 2019. – Vol. 0 – № 0 – P. 0–0 – DOI:10.21608/ajnsa.2019.11545.1202.

109. Myers, A.L. Degree of polymerization of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and sodium di(2-ethylhexyl) phosphate in wet benzene by differential vapour-pressure measurements / A.L. Myers, W.J. McDowell, C.F. Coleman // *Journal of Inorganic and*

Nuclear Chemistry. – 1964. – Vol. 26 – № 11 – P. 2005–2011 – DOI:10.1016/0022-1902(64)80025-7.

110. Nagata, I. The UNIQUAC associated-solution model. Excess enthalpies of mixtures of hydrocarbons with alcohol / I. Nagata, K. Inaguma // *Thermochimica Acta*. – 1986. – Vol. 97 – P. 51–60 – DOI:10.1016/0040-6031(86)87006-X.

111. Nebig, S. Prediction of phase equilibria and excess properties for systems with ionic liquids using modified UNIFAC: Typical results and present status of the modified UNIFAC matrix for ionic liquids / S. Nebig, J. Gmehling // *Fluid Phase Equilibria*. – 2011. – Vol. 302 – № 1–2 – P. 220–225 – DOI:10.1016/j.fluid.2010.09.021.

112. Otto, F. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys / F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E. George // *Acta Materialia*. – 2013. – T. 61 – C. 2628–2638 – DOI:10.1016/j.actamat.2013.01.042.

113. Pienaar, C. Vapor–Liquid–Liquid Equilibria Measurements for the Dehydration of Ethanol, Isopropanol, and *n*-Propanol via Azeotropic Distillation Using DIPE and Isooctane as Entrainers / C. Pienaar, C.E. Schwarz, J.H. Knoetze, A.J. Burger // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2013. – Vol. 58 – № 3 – P. 537–550 – DOI:10.1021/je300847v.

114. Ponomareva, M. Increasing the efficiency of rare earth metal recovery from technological solutions during processing of apatite raw materials / M. Ponomareva, O. Cheremisina, Y. Mashukova, E. Lukyantseva // *Journal of Mining Institute*. – 2021. – T. 252 – C. 1–10 – DOI:10.31897/PMI.2021.6.13.

115. Povarov, V.G. Determination of the Activity Coefficients of Components in a Di-2-ethylhexylphosphoric Acid–*n*-Hexane Binary System Using Gas Chromatography / V.G. Povarov, O.V. Cheremisina, **D.A. Alferova**, A.T. Fedorov // *Chemistry*. – 2025. – Vol. 7 – № 3 – P. 92 – DOI:10.3390/chemistry7030092.

116. Povarov, V.G. Determination of Energy Interaction Parameters for the UNIFAC Model Based on Solvent Activity Coefficients in Benzene–D2EHPA and Toluene–D2EHPA Systems / V.G. Povarov, O.V. Cheremisina, **D.A. Alferova** // *Chemistry*. – 2025. – Vol. 8 – № 1 – P. 2 – DOI:10.3390/chemistry8010002.

117. Radhika, S. Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents / S. Radhika, B.N. Kumar, M.L. Kantam, B.R. Reddy // *Separation and Purification Technology*. – 2010. – T. 75 – № 3 – C. 295–302 – DOI:10.1016/j.seppur.2010.09.011.

118. Rafati, A.A. Application of the UNIFAC model for prediction of surface tension and thickness of the surface layer in the binary mixtures / A.A. Rafati, A. Bagheri, A.R. Khanchi, E. Ghasemian, M. Najafi // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 355 – № 1 – P. 252–258 – DOI:10.1016/j.jcis.2010.12.003.

119. Reddy, B.R. Rare Earths Extraction, Separation, and Recovery from Phosphoric Acid Media / B.R. Reddy, J.R. Kumar // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2016. – Vol. 34 – № 3 – P. 226–240 – DOI:10.1080/07366299.2016.1169144.

120. Renon, H. Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquid Mixtures / H. Renon, J.M. Prausnitz // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1969. – Vol. 8 – № 3 – P. 413–419 – DOI:10.1021/i260031a019.

121. Rey, J. Synergistic Extraction of Rare Earth Elements from Phosphoric Acid Medium using a Mixture of Surfactant AOT and DEHCNPB / J. Rey, S. Atak, S. Dourdain, G. Arrachart, L. Berthon, S. Pellet-Rostaing // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2017. – Vol. 35 – № 5 – P. 321–331 – DOI:10.1080/07366299.2017.1362852.

122. Sang, S. Determination of mean activity coefficients and prediction of phase equilibria of the NaCl–SrCl<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O solution at 318.15 K / S. Sang, Y. Fu, Q. Ge, J. Liu, R. Cui // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2022. – Vol. 17 – № 5 – P. e2818 – DOI:10.1002/apj.2818.

123. Simoni, L.D. Modeling Liquid–Liquid Equilibrium of Ionic Liquid Systems with NRTL, Electrolyte-NRTL, and UNIQUAC / L.D. Simoni, Y. Lin, J.F. Brennecke, M.A. Stadtherr // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – Vol. 47 – № 1 – P. 256–272 – DOI:10.1021/ie070956j.

124. Sizyakov, V.M. Strategy tasks of the russian metallurgical complex / V.M. Sizyakov, A.A. Vlasov, V.Yu. Bazhin // *Tsvetnye Metally*. – 2016. – C. 32–37 – DOI:10.17580/tsm.2016.01.05.

125. Smit, B. Computer simulations of vapor–liquid phase equilibria of *n*-alkanes / B. Smit, S. Karaborni, J.I. Siepmann // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – Vol. 102 – № 5 – P. 2126–2140 – DOI:10.1063/1.469563.
126. Srirachat, W. Effect of polarity and temperature on the binary interaction between D2EHPA extractant and organic solvents (kerosene, *n*-heptane, chlorobenzene and 1-octanol): Experimental and thermodynamics / W. Srirachat, T. Wannachod, U. Pancharoen, S. Kheawhom // *Fluid Phase Equilibria*. – 2017. – Vol. 434 – P. 117–129 – DOI:10.1016/j.fluid.2016.11.029.
127. St Charles, F.K. Partial Vapor Pressures, Activity Coefficients, Henry Volatility, and Infinite Dilution Activity Coefficients of Nicotine from Binary Mixtures with Glycerol and with 1,2-Propanediol at 298.15 K / F.K. St Charles, S.C. Moldoveanu // *ACS Omega*. – 2023. – Vol. 8 – № 8 – P. 7749–7756 – DOI:10.1021/acsomega.2c07421.
128. Study on the EU’s list of Critical Raw Materials (2020): final report. – Brussels: Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, 2020. – C. 192.
129. Suntsov, Yu.K. Liquid-vapour phase equilibria of three-component systems formed by *n*-propanol, *n*-butanol, and *n*-alkylethanoates / Yu.K. Suntsov, G.Yu. Kharchenko, N.S. Suntsova // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2022. – Т. 24 – № 2 – С. 273–278 – DOI:10.17308/kcmf.2022.24/9268.
130. Sverchkov, I.P. Method of reference samples preparation for X-ray fluorescence analysis / I.P. Sverchkov, I.M. Gembitskaya, V.G. Povarov, M.A. Chukaeva // *Talanta*. – 2023. – Vol. 252 – P. 123820 – DOI:10.1016/j.talanta.2022.123820.
131. Swain, N. A review on the recovery and separation of rare earths and transition metals from secondary resources / N. Swain, S. Mishra // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Vol. 220 – P. 884–898 – DOI:10.1016/j.jclepro.2019.02.094.
132. Szaniawska, M. Adsorption Properties and Composition of Binary Kolliphor Mixtures at the Water–Air Interface at Different Temperatures / M. Szaniawska, K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27 – № 3 – P. 877 – DOI:10.3390/molecules27030877.

133. Talan, D. A review of environmental aspect of rare earth element extraction processes and solution purification techniques / D. Talan, Q. Huang // *Minerals Engineering*. – 2022. – Vol. 179 – P. 107430 – DOI:10.1016/j.mineng.2022.107430.

134. *Mineral Commodity Summaries 2024* / U.S. Geological Survey. – Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2024. – C. 202.

135. Van Leuken, S.H.M. Predicting Multi-Component Phase Equilibria of Polymers using Approximations to Flory–Huggins Theory / S.H.M. Van Leuken, R.A.T.M. Van Benthem, R. Tuinier, M. Vis // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2023. – Vol. 32 – № 4 – P. 2300001 – DOI:10.1002/mats.202300001.

136. Vandegrift, G.F. A Thermodynamic Model of Nitric Acid Extraction by Tri-*n*-Butyl Phosphate / G.F. Vandegrift // *Nuclear Technology*. – 1988. – T. 82 – C. 52–59 – DOI:10.13182/nt88-a34116.

137. Weidlich, U. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and  $\gamma_{\infty}$ . / U. Weidlich, J. Gmehling // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1987. – Vol. 26 – № 7 – P. 1372–1381 – DOI:10.1021/ie00067a018.

138. Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing / G.M. Wilson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1964. – Vol. 86 – № 2 – P. 127–130 – DOI:10.1021/ja01056a002.

139. Wittig, R. Vapor–Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension / R. Wittig, J. Lohmann, J. Gmehling // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42 – № 1 – P. 183–188 – DOI:10.1021/ie020506l.

140. Wu, S. Simultaneous recovery of rare earths and uranium from wet process phosphoric acid using solvent extraction with D2EHPA / S. Wu, L. Wang, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang, L. Zhao, L. Zhang, Z. Feng // *Hydrometallurgy*. – 2018. – Vol. 175 – P. 109–116 – DOI:10.1016/j.hydromet.2017.10.025.

141. Wu, S. Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review / S. Wu, L. Wang, L. Zhao, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang, L. Zhang // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 335 – P. 774–800 – DOI:10.1016/j.cej.2017.10.143.

142. Zhang, L. Thermodynamics and Activity Coefficients at Infinite Dilution for Organic Solutes in Trialkyl-Substituted Imidazolium-Based Ionic Liquid 1-Propyl-2,3-dimethylimidazolium Thiocyanate / L. Zhang, T. Zhang, Y.-X. Wang, B. Jiang, Y.-T. Wu, Z.-X. Wang, M.-L. Ge, Long-Huang, Y.-H. Jiao // *Journal of Solution Chemistry*. – 2023. – Vol. 52 – № 2 – P. 147–165 – DOI:10.1007/s10953-022-01226-3.
143. Zhao, H. Thermodynamic Investigation of 1,3,5-Trioxane, Methyl Acrylate, Methyl Acetate, and Water Mixtures, in Terms of NRTL and UNIQUAC Models / H. Zhao, J. Li, L. Wang, C. Li, P. Li // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58 – № 39 – P. 18378–18386 – DOI:10.1021/acs.iecr.9b02723.
144. Žilnik, L.F. Solubility of sodium diclofenac in different solvents / L.F. Žilnik, A. Jazbinšek, A. Hvala, F. Vrečer, A. Klamt // *Fluid Phase Equilibria*. – 2007. – Vol. 261 – № 1–2 – P. 140–145 – DOI:10.1016/j.fluid.2007.07.020.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Акт внедрения

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора

ООО «СПАРТА»

Дидковский А.А.

« 13 » « Спарта » 2026 г.

М.П.

АКТ

о намерении внедрения (использования) результатов  
кандидатской диссертации  
Алферовой Дарьи Артемовны  
по научной специальности (1.4.4 Физическая химия)

Комиссия (специальная) в составе:

Председатель: Дидковский А.А.,  
заместитель генерального директора;  
Члены комиссии: Соловьев М.А.,  
руководитель технического отдела;  
Ролдугин М.В.,  
заместитель руководителя технического отдела;  
Данилова П.Д., инженер-проектировщик.


составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «**Характеристики неидеальности систем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота –углеводородный растворитель в экстракции редкоземельных элементов**», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в инновационной деятельности ООО «СПАРТА» (Общество с ограниченной ответственностью «СПАРТА») при разработке темы «Исследование взаимодействия этилированных эфиров фосфорной кислоты с неполярными растворителями» в виде экспериментальных данных и модельного алгоритма учета влияния неидеальности систем для подбора оптимального состава реальных экстракционных систем.

Использование указанных результатов позволит оптимизировать исследование экстракции РЗЭ из растворов переработки апатит-нефелиновых руд.

**Председатель комиссии**

Заместитель генерального директора  Дидковский А.А.

**Члены комиссии:**

Руководитель технического отдела  Соловьев М.А.

Заместитель руководителя  
технического отдела  Ролдугин М.В.

Инженер-проектировщик  Данилова П.Д.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## Свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2025691272

**Программа для расчета параметров межгруппового энергетического взаимодействия по экспериментальным данным о коэффициентах активности компонентов для равновесия жидкость-пар в рамках модели Юнифак**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» (RU)*

Авторы: *Поваров Владимир Глебович (RU), Черемисина Ольга Владимировна (RU), Алферова Дарья Артемовна (RU)*

Заявка № 2025689664

Дата поступления 29 октября 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 13 ноября 2025 г.



*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Ю.С. Зубов*