

ОТЗЫВ

научного руководителя на диссертацию Алферовой Дарьи Артемовны на тему «Характеристики неидеальности систем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота – углеводородный растворитель в экстракции редкоземельных элементов» представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Алферова Дарья Артемовна в 2022 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» с присуждением квалификации магистр по специальности 18.04.01 Химическая технология.

В 2022 году поступила в очную аспирантуру на кафедру общей и физической химии по специальности 1.4.4. Физическая химия.

За период обучения в аспирантуре Алферова Дарья Артемовна своевременно сдала кандидатские экзамены на оценку «отлично» и проявила себя квалифицированным специалистом, способным самостоятельно планировать и проводить экспериментальные исследования. Принимала активное участие в Международных и всероссийских научно-практических конференциях: Международная научно-практическая конференция «Наука, технологии, образование: актуальные вопросы фундаментальных и прикладных направлений» (март 2026 г., г. Петрозаводск); II Международная научно-практическая конференция «Science Research 2026» (март 2026 г., г. Петрозаводск); XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых им. Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (май 2023 г., г. Томск); XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (май 2022 г., г. Санкт-Петербург).

Диссертация подготовлена как результат научных исследований, проведенных в рамках выполнения индивидуального учебного плана аспиранта (индивидуального плана соискателя).

При подготовке диссертации было использовано:

- количество публикаций в цитируемых изданиях 139 ед.;
- количество иных дополнительных публикаций 14 ед.

Экспериментальные исследования проводились в лабораторных условиях на базе научных центров «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» и «Оценки техногенной трансформации экосистем» Санкт-Петербургского горного университета.

В диссертации Алферовой Д.А. решена актуальная научная задача, связанная с определением характеристик неидеальных систем «ди-2-этилгексилфосфорная кислота (ДЭГФК) – органический разбавитель» и

установлением их влияния на эффективность экстракционного извлечения редкоземельных элементов.

Диссертация посвящена актуальной научно-технической проблеме оптимизации экстракционных процессов извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из продуктов переработки апатитового сырья и других нетрадиционных источников. Переход от лабораторных исследований к промышленному производству требует всестороннего изучения химических и термодинамических закономерностей процесса для обеспечения его высокой эффективности и минимизации технологических рисков. Особое внимание в работе уделено коэффициентам активности компонентов, которые нередко игнорируются в традиционных технологических расчетах, однако их учет критически важен для корректного прогнозирования поведения реальных неидеальных сред и научно обоснованного подхода к выбору состава органической фазы.

В процессе обучения в аспирантуре Алферовой Д.А. в установленный срок были выполнены комплексные теоретические и экспериментальные исследования по теме диссертации в полном соответствии с индивидуальным учебным планом. Соискателем разработаны методики определения коэффициентов активности компонентов в системах н-гексан, бензол и толуол с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) с применением газохроматографического и изопиестического методов. Экспериментально установлены концентрационные зависимости коэффициентов активности растворителей в бинарных системах Д2ЭГФК – углеводород, выявлено, что степень димеризации экстрагента существенно зависит от природы разбавителя, возрастая с увеличением длины углеводородной цепи растворителя. Установлено, что для ароматических растворителей максимумы отклонений от идеальности смещены в область высоких мольных долей, что обусловлено специфическими π -взаимодействиями бензольного кольца с фосфорильной группой экстрагента.

На основании полученных экспериментальных данных автором проведена параметризация групповой термодинамической модели UNIFAC для экстракционных систем на основе Д2ЭГФК. Рассчитаны энергетические параметры межгруппового взаимодействия ($\text{HPO}_4\text{-CH}_2$, $\text{HPO}_4\text{-ACH}$, $\text{HPO}_4\text{-ACCH}_3$), а также впервые введена условная координационная группа $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$ с определенными геометрическими характеристиками, что обеспечило возможность прямого расчета коэффициентов активности в многокомпонентных средах. Проведено термодинамическое моделирование свойств бинарных и тройных систем с участием Д2ЭГФК, а прогностическая способность модели подтверждена экспериментальными данными для системы Д2ЭГФК–толуол–н-гексан. Установлено, что замена части алифатического разбавителя на ароматический снижает химический потенциал и активность экстрагента за счет образования донорно-акцепторных комплексов.

Важным научным результатом работы является обнаруженный на основе термодинамического моделирования фундаментальный эффект компенсации неидеальности в процессе экстракции РЗЭ. Выявлено, что реакционное произведение коэффициентов активности свободного экстрагента и образующегося комплекса остается практически постоянным вдоль всей экстракционной линии, что свидетельствует о квазиидеальном поведении системы в широком диапазоне составов. Полученные результаты позволили количественно оценить влияние активности экстрагента на термодинамические константы экстракции редкоземельных элементов и создать надежную методологическую основу для прогнозирования поведения аналогичных экстракционных систем, что напрямую способствует разработке оптимизированных технологических схем выделения и разделения РЗЭ.

Основные научные результаты, выносимыми 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 π -взаимодействий ароматических компонентов с фосфорной группой экстрагента, что снижает энергетический вклад неидеальности и смещает максимум активности в область более высоких мольных долей ароматики.

2. Использование модифицированной модели UNIFAC, введенной через выделенный координационный фрагмент $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$, и определяемые с её помощью параметры энергетического взаимодействия фрагмента с метиленовыми группами углеводородных растворителей позволяют количественно оценить влияние неидеальности системы Д2ЭГФК–растворитель на термодинамику экстракции редкоземельных элементов и создать методологическую основу для прогнозирования поведения аналогичных экстракционных систем.

Основное содержание диссертации полностью соответствует защищаемым положениям. Все этапы исследований выполнены в соответствии с утвержденным планом.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 7 печатных работах, 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 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке физико-химического подхода, основанного на установлении термодинамических характеристик неидеальности систем Д2ЭГФК – углеводородный растворитель,

