

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Алферовой Дарьи Артемовны
«Характеристики неидеальности систем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота – углеводородный
растворитель в экстракции редкоземельных элементов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа Алферовой Дарьи Артемовны посвящена экспериментальному исследованию и термодинамическому моделированию неидеальности органических экстракционных систем на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и углеводородных растворителей, а также оценке влияния активности компонентов органической фазы на равновесие экстракции редкоземельных элементов. Выбранная тема относится к актуальным направлениям физической химии растворов и экстракционных процессов, поскольку разработка надежных расчетных подходов к описанию многокомпонентных систем необходима для перехода от преимущественно эмпирического выбора состава экстракционной фазы к научно обоснованному прогнозированию ее свойств.

Актуальность исследования определяется одновременно фундаментальными и прикладными задачами. С физико-химической точки зрения существенный интерес представляет количественное описание межмолекулярных взаимодействий в системах, содержащих ассоциирующий фосфорорганический экстрагент и растворители различной природы. С практической точки зрения редкоземельные элементы являются стратегически значимым сырьем, а совершенствование процессов их извлечения и разделения имеет важное значение для развития отечественных технологий переработки минерального и техногенного фосфатного сырья. В этой связи получение достоверных коэффициентов активности и параметров моделей локального состава для рабочих диапазонов концентраций представляется своевременным и востребованным.

Цель работы, сформулированная как разработка методологии прогнозирования эффективности экстракции редкоземельных элементов в системах Д2ЭГФК–углеводородный растворитель на основе определения коэффициентов активности компонентов органической фазы и их термодинамического моделирования, соответствует содержанию выполненного исследования. Для ее достижения автором решены взаимосвязанные задачи: адаптированы экспериментальные методы определения коэффициентов активности, получены концентрационные зависимости для систем с *n*-гексаном, бензолом и толуолом, определены параметры межгруппового взаимодействия модели UNIFAC, а также выполнена оценка влияния неидеальности органической фазы на экстракционное равновесие с участием эрбия.

Методическая база работы является достаточно широкой и сочетает экспериментальные и расчетные подходы. Для изучения свойств исследуемых систем применены газовая хроматография, изопиестический метод, криоскопия, тензиометрия, ИК-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный и рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия, элементный анализ и сканирующая электронная микроскопия. Особого внимания заслуживает использование газохроматографического определения состава равновесной паровой фазы для расчета активностей летучих растворителей в присутствии нелетучего экстрагента. Сопоставление результатов, полученных различными методами, и последующая параметризация модели UNIFAC обеспечивают комплексный характер исследования.

К наиболее значимым научным результатам следует отнести установленные концентрационные зависимости коэффициентов активности *n*-гексана, бензола и толуола в смесях с Д2ЭГФК при 293,15 К. Показано, что характер отклонений от идеальности существенно зависит от природы растворителя: для ароматических компонентов максимумы коэффициентов активности смещены в область высоких мольных долей растворителя, а при

меньшем содержании ароматического компонента значения коэффициентов активности ниже единицы. Полученные закономерности автор связывает с усилением специфических взаимодействий ароматических фрагментов с фосфорильной группой экстрагента. Эти результаты расширяют представления о роли природы разбавителя в формировании термодинамических свойств экстракционной фазы.

Научную новизну имеет определение параметров межгруппового взаимодействия $\text{HPO}_4\text{--CH}_2$, $\text{HPO}_4\text{--ACH}$ и $\text{HPO}_4\text{--ACCH}_3$ для модели UNIFAC на основе экспериментальных данных. Разработанный алгоритм численного поиска энергетических параметров реализован в виде программы для ЭВМ. Важным этапом работы является проверка прогностической способности параметризованной модели на тройной системе ДЭГФК–толуол–*n*-гексан, для которой одновременно определены коэффициенты активности двух летучих компонентов. Продемонстрированное согласие экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о перспективности предложенного подхода для описания систем, содержащих изученные структурные группы.

Отдельный интерес представляет распространение группового подхода на экстракционную систему путем введения условного координационного фрагмента $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$. Для обоснования параметров модели автором синтезирован и охарактеризован ди(2-этилгексил)фосфат эрбия(III), определена его растворимость в *n*-гексане, *n*-нонane, бензоле и толуоле. На основании этих данных рассчитаны параметры взаимодействия координационного фрагмента с метиленовыми группами растворителей. Выполненное моделирование позволило выявить компенсацию изменений активностей свободного экстрагента и образующегося комплекса, вследствие чего реакционное произведение коэффициентов активности в исследованной области составов изменяется незначительно. Полученный результат имеет значение для уточнения термодинамического описания экстракционных равновесий.

Теоретическая значимость диссертации заключается в развитии представлений о неидеальности ассоциированных органических растворов и о влиянии межгрупповых взаимодействий на химический потенциал компонентов экстракционной фазы. Практическая значимость связана с возможностью использования полученных коэффициентов активности и параметров модели при выборе состава углеводородного разбавителя, расчетах экстракционных равновесий и оптимизации процессов извлечения редкоземельных элементов. Наличие акта о намерении внедрения результатов в инновационной деятельности ООО «СПАРТА» подтверждает потенциальную востребованность разработанного подхода.

Достоверность основных результатов обеспечивается применением взаимодополняющих физико-химических методов, проведением повторных экспериментов, сопоставлением газохроматографических и изопиестических данных, а также сравнением экспериментальных значений коэффициентов активности с результатами моделирования. Основные положения и выводы логически связаны с поставленными задачами и в целом подтверждаются представленным в автореферате материалом. Результаты работы апробированы на четырех международных научных мероприятиях и отражены в семи печатных работах, включая две статьи в изданиях из Перечня ВАК и две статьи в журналах, индексируемых в базе Scopus; получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Автореферат написан в научном стиле, имеет логичную структуру и в достаточной мере отражает цель, задачи, методологию, основные результаты и выводы диссертации. Иллюстративный материал позволяет проследить взаимосвязь экспериментальных зависимостей и расчетов по модели UNIFAC. Содержание работы соответствует специальности 1.4.4 «Физическая химия», прежде всего направлениям, связанным с экспериментальным определением термодинамических свойств, теорией растворов, межмолекулярными взаимодействиями и связью реакционной способности с условиями протекания химических процессов.

К автореферату имеются следующие замечания и вопросы:

- 1) В тексте автореферата используются два варианта сокращенного наименования экстрагента — «Д2ЭФГК» и «Д2ЭГФК». Следует унифицировать терминологию и выбрать одно обозначение, соответствующее полному названию ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты.
- 2) При расчете активности растворителя по отношению концентраций насыщенного пара над раствором и над чистым компонентом фактически принимается, что отношение концентраций в газовой фазе эквивалентно отношению парциальных давлений. Целесообразно более подробно указать условия применимости этого допущения, учесть возможную неидеальность паровой фазы и привести оценку суммарной неопределенности рассчитанных коэффициентов активности.
- 3) Параметры межгруппового взаимодействия модели UNIFAC определены путем минимизации расхождения с экспериментальными коэффициентами активности. Для более строгой оценки прогностических возможностей модели желательно привести количественные статистические характеристики аппроксимации и независимой валидации, например среднее абсолютное или среднеквадратичное отклонение, а также доверительные интервалы найденных параметров.
- 4) Интерпретация различий между алифатическим и ароматическими растворителями связывается со специфическим взаимодействием ароматической группы с фосфорильным фрагментом Д2ЭГФК. Однако в автореферате отсутствуют прямые спектроскопические или квантово-химические данные, подтверждающие природу данного взаимодействия. Поэтому эту формулировку целесообразно представить как обоснованную гипотезу либо дополнительно подтвердить независимыми методами.
- 5) Введение в модель UNIFAC условного фрагмента $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$ является оригинальным, но требует более подробного обоснования. Следовало бы яснее показать, насколько принятая структурная группа соответствует реальному составу и координационному окружению экстрагируемого комплекса в органической фазе, особенно с учетом возможной ассоциации Д2ЭГФК, сольватации и образования соединений переменного состава.
- 6) Вывод о «квазиидеальности» экстракционного процесса основан на практически постоянном реакционном произведении коэффициентов активности вдоль отдельных расчетных линий. Вместе с тем на рисунке 10 значения этого произведения для разных исходных количеств Д2ЭГФК заметно различаются. Желательно четко ограничить область применимости данного вывода и пояснить, идет ли речь о постоянстве внутри каждой линии состава, но не об универсальном значении для всей исследованной системы.
- 7) В автореферате отмечена возможность оптимизации процессов извлечения РЗЭ, однако экспериментальная апробация модели выполнена преимущественно для модельной системы с эрбием. Для усиления прикладной части было бы полезно привести результаты проверки хотя бы для нескольких редкоземельных элементов или на реальном фосфорнокислом растворе, что автор справедливо относит к перспективам дальнейшего исследования.

Указанные замечания носят уточняющий и дискуссионный характер, не снижают общей положительной оценки работы и могут быть учтены при дальнейшем развитии предложенного термодинамического подхода.

В целом диссертационная работа Алферовой Дарьи Артемовны содержит решение актуальной научной задачи, связанной с экспериментальным определением характеристик неидеальности систем Д2ЭГФК–углеводородный растворитель, параметризацией групповой модели UNIFAC и оценкой влияния активности компонентов органической фазы на экстракцию редкоземельных элементов. Полученные результаты обладают научной новизной, теоретической и практической значимостью, а их совокупность свидетельствует о завершенном характере исследования.

Диссертация «Характеристики неидеальности систем ди(2-этилгексил)фосфорная кислота – углеводородный растворитель в экстракции редкоземельных элементов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, соответствует требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», утвержденного приказом ректора Санкт-Петербургского горного университета от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор – Алферова Дарья Артемовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

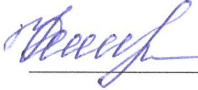
Директор Института естественных и технических наук
Бюджетного учреждения высшего образования
Ханты-Мансийского автономного округа – Югры
«Сургутский государственный университет»,
кандидат химических наук, доцент

 / Петрова Ю.Ю./
«31» июля 2026 г.

Подпись Петровой Юлии Юрьевны заверяю:

Начальник отдела по работе с персоналом СурГУ

МП

 / Шишкова О.Н./

 **Сведения о лице, предоставившем отзыв**
Фамилия, имя, отчество полностью: Петрова Юлия Юрьевна
Полное наименование организации: Бюджетное учреждение высшего образования Ханты-Мансийского автономного округа – Югры «Сургутский государственный университет» (СурГУ)
Должность: директор Института естественных и технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник
Ученая степень, ученое звание: кандидат химических наук по специальности 1.4.2 – Аналитическая химия, доцент
Рабочий почтовый адрес: 628412, Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, г. Сургут, пр. Ленина, д. 1
Телефон: +7 (3462) 76-30-91
Адрес электронной почты: petrova_juju@surgu.ru

Я, Петрова Юлия Юрьевна, даю свое согласие на обработку персональных данных.