

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

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2026

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Черемисина Ольга Владимировна

Официальные оппоненты:

Румянцев Алексей Вадимович

доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии, доцент, и.о. заведующего кафедрой;

Сафонова Евгения Алексеевна

кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра физической химии, доцент.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится **14 сентября 2026 г. в 12:30** на заседании диссертационного совета ГУ.4 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1171.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 14 июля 2026 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ГЕРАСИМОВ
Андрей Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 разбавителях 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 Д2ЭГФК 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 разбавителей в процессах извлечения редкоземельных элементов.

Предмет исследования – термодинамические параметры неидеальности (коэффициенты активности) компонентов бинарных систем Д2ЭФГК–углеводородный разбавитель и их влияние на равновесие экстракции РЗЭ.

Цель работы – разработка методологии прогнозирования эффективности экстракции редкоземельных элементов в системах Д2ЭФГК–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 HPO_4 с метильными (CH_3), фенильными (C_6H_5) и бензильными ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) группами, позволяющий минимизировать отклонения расчетных и экспериментальных значений активностей.

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

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют паспорту специальности по следующим 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).

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 кон-

ференция «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, 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 международные базы данных и системы цитирования (Scopus). Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения,

списка литературы, включающего 144 наименования и 2 приложений. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, раскрыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена выявлению особенностей влияния термодинамических характеристик экстрагента на эффективность извлечения редкоземельных элементов, описанию физико-химического подхода к изучению систем неидеальных растворов и моделей расчета коэффициентов активности.

Во второй главе описаны используемые экспериментальные и расчетные методы исследования межмолекулярных взаимодействий, представлены характеристики реагентов и оборудования, определен алгоритм проведения исследования и термодинамического моделирования.

В третьей главе представлены результаты определения свойств индивидуальных компонентов, определена степень димеризации экстрагента в различных растворителях, рассчитаны параметры модели UNIFAC, изложены результаты характеристики систем экстрагент-растворитель, определены коэффициенты активности компонентов.

В четвертой главе изложены результаты термодинамического моделирования экстракционных систем методом

UNIFAC с введением координационной группы $\text{Et}(\text{PO}_4)_3$, установлена зависимость реакционного произведения коэффициентов активности от мольной доли ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и рассчитаны значения параметров энергетического взаимодействия фрагментов соли с растворителями и концентрационные границы эффекта квазиидеальности процесса.

В заключении изложены основные научные и практические результаты диссертации.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях.

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.

Экспериментальное определение коэффициентов активности основано на изменении летучести вещества при добавлении к нему нелетучего соединения. Активность растворителя (a_{solv}) рассчитывалась как отношение его концентрации в парах над раствором к концентрации в парах над чистым растворителем (уравнение (1)):

$$a_{\text{solv}} = \frac{P_{\text{solv}}}{P_{\text{solv}}^0} = \frac{C_{\text{solv}}}{C_{\text{solv}}^0}, \quad (1)$$

где a_{solv} — активность гексана, P_{solv} и P_{solv}^0 — давление насыщенного пара над раствором и чистым растворителем (Па), C_{solv} — концентрация насыщенного пара растворителя над раствором с Д2ЭГФК (мг/л), а C_{solv}^0 — концентрация насыщенного пара над чистым растворителем при 293,15 К (мг/л).

Коэффициент активности растворителя определялся согласно уравнению (2):

$$\gamma_{solv} = \frac{C_{solv}}{C_{solv}^0} \cdot \frac{1}{x_{solv}}, \quad (2)$$

где γ_{solv} — коэффициент активности растворителя, а x_{solv} — мольная доля растворителя в жидкой фазе; C_{solv} — концентрация насыщенного пара растворителя над раствором с Д2ЭГФК (мг/л), а C_{solv}^0 — концентрация насыщенного пара над чистым растворителем при 293,15 К (мг/л).

Активность и коэффициенты активности н-гексана, бензола и толуола в растворах с Д2ЭГФК, были определены с помощью газовой хроматографии (ГХ) и изопиестического (ИП) методов. Газохроматографический метод 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 ≤ 1 атм, что подтверждено контрольными экспериментами. Для расчета коэффициентов активности и моделирования далее были использованы данные ГХ.

Расчет параметров межгруппового взаимодействия производился согласно модели UNIFAC. Растворы н-гексана и Д2ЭГФК состоят из групп CH_2 и HPO_4 и в бинарной системе н-гексан–Д2ЭГФК задача сводится к определению пары энергетических параметров $A_{CH_2 \rightarrow HPO_4}$ и $A_{HPO_4 \rightarrow CH_2}$.

Для расчета параметров энергетического взаимодействия разработано программное обеспечение, которое основывается на минимизации по методу последовательного спуска, графическое представление данного метода представлено на рисунке 1. 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 эксперименталь-

ными. Для системы н-гексан-Д2ЭГФК значения параметров составили: $A_{CH_2 \rightarrow HPO_4} = 1199$ и $A_{HPO_4 \rightarrow CH_2} = 54$. На рисунке 2 представлены результаты экспериментального измерения и моделирования коэффициентов активности компонентов бинарной смеси н-гексан–Д2ЭГФК.

При замене растворителя на бензол в системе появляется новый фрагмент – ароматический углерод с водородом (АСН). Для него также неизвестны параметры энергетического взаимодействия с группой HPO_4 . Считая аналогичные величины для пары CH_2 – HPO_4 известными, можно рассчитать пару энергетических параметров АСН– HPO_4 . Для данной системы значения параметров составили: $A_{АСН \rightarrow HPO_4} = 4650$ и $A_{HPO_4 \rightarrow АСН} = -334$. Результаты расчетов и измерений в данной бинарной системе представлены на рисунке 3.

В растворе Д2ЭГФК с толуолом в растворе появляется толуольный фрагмент – $АССН_3$ и пара новых неизвестных энергетических параметров $АССН_3$ – HPO_4 . Вычисленные энергетические параметры составили: $A_{АССН_3 \rightarrow HPO_4} = 680$ и $A_{HPO_4 \rightarrow АССН_3} = 467$. Сравнение полученных результатов эксперимента и модели представлено на рисунке 4.

Зависимости, полученные для бензола и толуола, демонстрируют похожее поведение, сильно отличающееся от системы н-гексан–Д2ЭГФК. В последней аналогичная зависимость 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.

Для бензола и толуола также наблюдается максимум, но он смещен в сторону чистых растворителей до мольной доли 0,9 для бензола и 0,8 для толуола. Главным отличием обеих систем от системы с гексаном являются низкие (0,5 – 0,9) значения коэффициентов активности при мольной доле растворителя, меньшей 0,5. При этом в целом коэффициенты активности бензола в этой области меньше, чем у толуола при равенстве

мольных долей обоих растворителей, тогда как максимум в случае бензола выражен ярче.

Таким образом, газовая хроматография обеспечивает наибольшую надёжность и точность при определении коэффициентов активности летучих компонентов в системах с Д2ЭГФК. Модель UNIFAC с оптимизированными параметрами межгруппового взаимодействия ($\text{CH}_2\text{-HPO}_4$, ACH-HPO_4 , $\text{ACCH}_3\text{-HPO}_4$) успешно описывает коэффициенты активности всех исследованных бинарных систем во всей области составов.

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.

Для проверки работоспособности модели, с использованием полученных значений энергетических параметров, т.е. сравнения расчетных значений коэффициентов активности с экспериментальными изучена система н-гексан – толуол – Д2ЭГФК. Одновременное измерение коэффициентов активности нескольких веществ возможно исключительно с использованием газовой хроматографии. Типичный вид хроматограммы паров н-гексана и толуола представлены на рисунке 5. Для расчёта концентраций паров растворителей в широком диапазоне составов использован метод промежуточного стандарта (уравнение 3).

$$a_{\text{solv}} = \frac{C_1}{C_1^{\text{int}}} \cdot \frac{C_2^{\text{int}}}{C_1^{\text{int}}} \cdot \frac{C_2^{\text{int}}}{C_2^{\text{st}}} = \frac{C_1}{C_1^{\text{int}}} \cdot \frac{C_2^{\text{int}}}{C_2^{\text{st}}} = \frac{C_1}{C_1^{\text{int}}} \cdot a_{\text{solv}}^{\text{int}}, \quad (3)$$

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; отношение C_2^{st}/C_2 –

активность летучего компонента в промежуточном стандарте (a_{solv}^{st}).

В качестве промежуточного стандарта выбирался такой состав смеси, концентрации растворителей в котором давали достаточный аналитический сигнал в диапазоне с меньшей чувствительностью детектора, но не превышали максимального предела детектирования в диапазоне с большей чувствительностью.

Результаты измерений и моделирования в системе н-гексан-толуол-ДЭГФК представлены на рисунке 6. Экспериментальные значения коэффициентов активности показывают хорошую сходимость с расчётными данными. Это подтверждает адекватность модели и её применимость для предсказания термодинамических характеристик систем, содержащих изученные фрагменты.

Результаты расчета коэффициентов активности каждого компонента в смеси н-гексан-толуол-Д2ЭГФК представлены в виде линий равных коэффициентов активности в треугольнике составов (рисунки 7-9).

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

Специфическое взаимодействие ароматической группы с фосфорильной является движущей силой неидеальности системы. Замена части алифатического разбавителя (гексана) на ароматический (толуол) приводит к снижению химического потенциала экстрагента, что снижает активность экстрагента и, следовательно, коэффициент распределения металла.

Для исследования влияния неидеальности системы Д2ЭГФК-растворитель на экстракцию редкоземельных элементов необходимо адаптировать термодинамическое моделирование с учётом специфики межмолекулярных взаимодействий в многокомпонентной органической фазе. С этой целью в рамках

группового метода UNIFAC был выделен условный координационный фрагмент $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$, сохраняющий ключевой координационный центр (ион эрбия с фосфатными лигандами). На основе ионного радиуса Er^{3+} и стандартных геометрических констант рассчитаны объём (5,28) и площадь поверхности (3,033) данного фрагмента в стандартных сегментах.

Синтез соли ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия (III) осуществляли методом жидкофазного осаждения при взаимодействии Д2ЭГФК с гексагидратом нитрата эрбия. Образовавшийся осадок, промывали н-гексаном и высушивали до получения кристаллического продукта.

Подтверждение состава и структуры синтезированного соединения выполнено комплексом физико-химических методов. Рентгеноструктурным анализом установлено формирование моноклинной слоистой фазы с параметрами элементарной ячейки. Рентгенофлуоресцентным, элементным и термогравиметрическим анализами (ТГА/ДСК) однозначно идентифицирован синтезированный продукт как ди-(2-этилгексил)фосфат эрбия состава $\text{Er}(\text{D2EHP})_3$, обладающий высокой структурной устойчивостью и пригодный для использования в качестве модельного соединения при термодинамическом моделировании экстракционных процессов.

Растворимость синтезированной соли ди-2-этилгексилфосфата эрбия в н-гексане, н-нонане, бензоле и толуоле при $T=293,15\text{ K}$, установленная в настоящей работе, приведена в таблице 1.

Используя экспериментальные данные по растворимости синтезированной соли ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия в н-гексане и н-нонане, методом численной минимизации отклонений расчётных и экспериментальных отношений мольных долей определены параметры энергетического взаимодействия фрагмента $\text{Er}(\text{PO}_4)_3$ с метиленовыми группами углеводородных растворителей: $\text{Er}(\text{PO}_4)_3\text{--CH}_2 = -400$ и $\text{CH}_2\text{--Er}(\text{PO}_4)_3 = 2560$.

Таблица 1 – Растворимость соли ди-2-этилгексилфосфата эрбия в исследуемых растворителях при $T=293,15\text{ K}$

Растворитель	Растворимость, S, г/100 г	Мольная доля $\text{Er}(\text{D2EHPA})_3, \times 10^4$
н-гексан	0,479	3,642
н-нонан	1,778	20,1
бензол	0,077	0,532
толуол	0,117	0,951

Введение полученных параметров в модель UNIFAC позволило количественно оценить коэффициенты активности компонентов экстракционной системы. Установлено, что реакционное произведение коэффициентов активности остаётся практически постоянным вдоль экстракционной линии ($P\gamma \approx \text{const}$), что свидетельствует о квазиидеальном поведении системы в данной области составов.

На рисунке 10 представлены результаты расчетов мольных долей, реакционного произведения коэффициентов активности и его логарифма для трех описываемых составов. Выявлен фундаментальный эффект компенсации неидеальности, при котором изменение активности свободного экстрагента согласованно нивелируется изменением активности образующегося комплекса.

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 $\text{Er(PO}_4)_3$ с рассчитанными геометрическими характеристиками, что обеспечило возможность прямого расчёта коэффициентов активности в многокомпонентных средах.

4. 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.

5. Синтезирован и охарактеризован комплекс ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия (III). Для координационного фрагмента $\text{Er(PO}_4)_3$ 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. Черемисина О.В. Влияние разбавителя на степень димеризации ди-2-этилгексилфосфорной кислоты / Черемисина О.В., **Алферова Д.А.**, Машукова Ю.А., Кузьмин К.А. // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки – 2024. – № 1. – С. 113–117.

2. Черемисина О.В. Экспериментальные методы определения коэффициентов активности / Черемисина О.В., **Алферова Д.А.**, Машукова Ю.А. // Естественные и технические науки – 2024. – № 1. – С. 53-62.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и цитирования Scopus:

3. Povarov V.G. Determination of the Activity Coefficients of Components in a Di-2-ethylhexylphosphoric Acid–n-Hexane Binary

System Using Gas Chromatography / Povarov V.G., Cheremisina O.V., **Alferova D.A.**, Fedorov A.T. //Chemistry. – 2025. – Vol. 7(3). – P. 92.

4. Povarov V.G. Determination of Energy Interaction Parameters for the UNIFAC Model Based on Solvent Activity Coefficients in Benzene–D2EHPA and Toluene–D2EHPA Systems / Povarov V.G., Cheremisina O.V., **Alferova D.A.** //Chemistry. – 2026. – Vol. 8(1). – P. 2.

Публикации в прочих изданиях:

5. **Алферова Д.А.** Жидкостная экстракция редкоземельных элементов из продуктов переработки апатита / Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых. Санкт-Петербург, 15-21 мая 2022 года. – С. 217-218.

6. **Алферова Д.А.** Извлечение редкоземельных металлов из продуктов переработки апатита методом жидкостной экстракции Философия науки. / Научные обзоры, подготовленные в рамках международной научно-образовательной программы. Санкт-Петербург, 16-19 мая 2022 года. – С. 34-45.

7. **Алферова Д.А.** 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, 2023. С. 365-366.

Свидетельство на объект интеллектуальной собственности:

8. 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: № 2025691272: заявл. 29.10.2025; опубл. 13.11.2025 / Поваров В.Г., Черемисина О.В., **Алферова Д.А.**, заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»– 1 с.

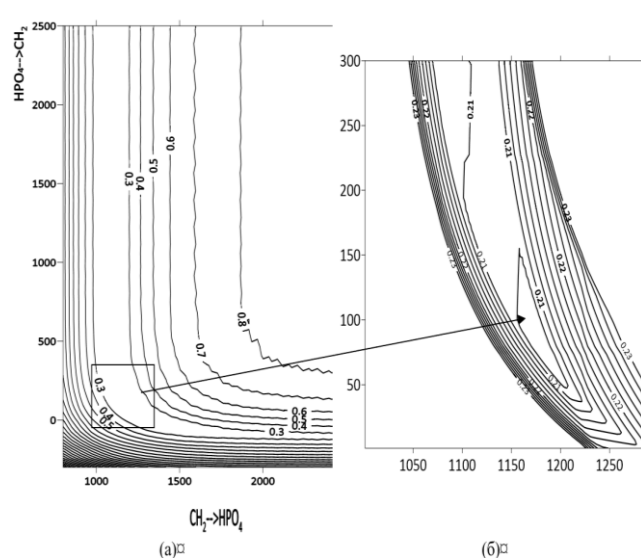


Рисунок 1 – Изолинии минимизирующей функции для системы н-гексан-Д2ЭГФК (общий вид (а) и область минимума (б))

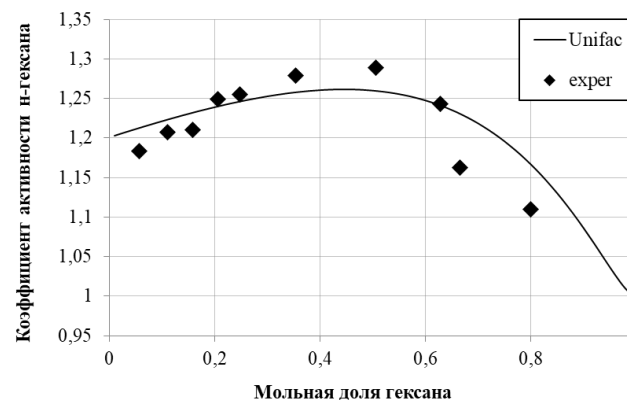


Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов активности н-гексана от его мольной доли в системе н-гексан – Д2ЭГФК при 293,15 К: экспериментальные значения (точки) и расчет согласно модели UNIFAC (линия)

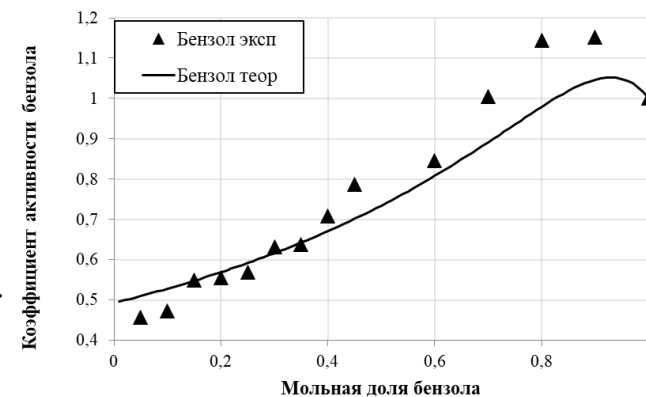


Рисунок 3 – Зависимость коэффициентов активности бензола от его мольной доли в системе бензол–Д2ЭГФК при 293,15 К: экспериментальные значения (точки) и расчет согласно модели UNIFAC (линия)

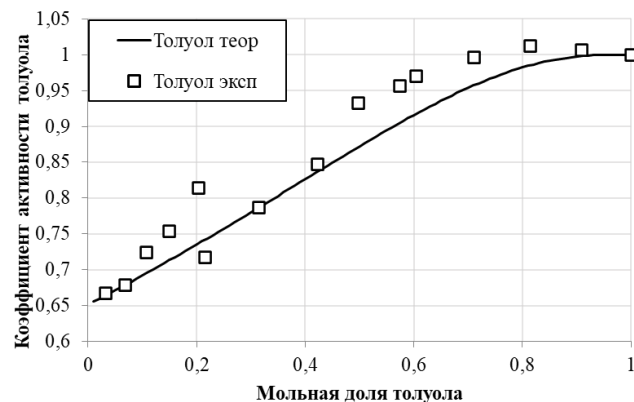


Рисунок 4 – Зависимость коэффициентов активности толуола от его мольной доли в системе толуол–Д2ЭГФК при 293,15 К: экспериментальные значения (точки) и расчет согласно модели UNIFAC (линия)

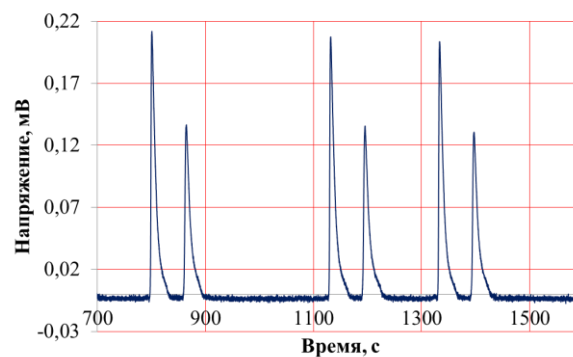


Рисунок 5 – Типичный вид хроматограммы смеси н-гексан-толуол-Д2ЭГФК

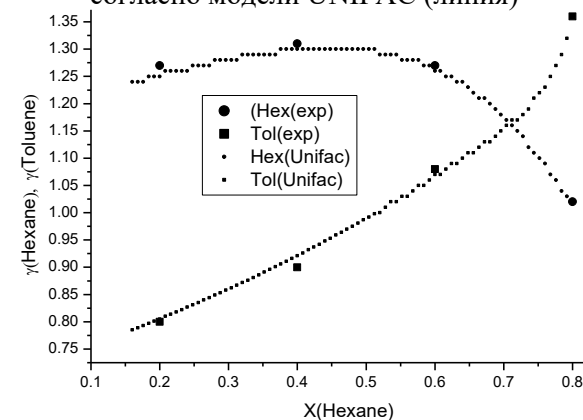


Рисунок 6 – Экспериментальные и расчетные коэффициенты активности гексана и толуола в тройной системе Д2ЭГФК–толуол–н-гексан (крупными маркерами показаны экспериментальные значения)

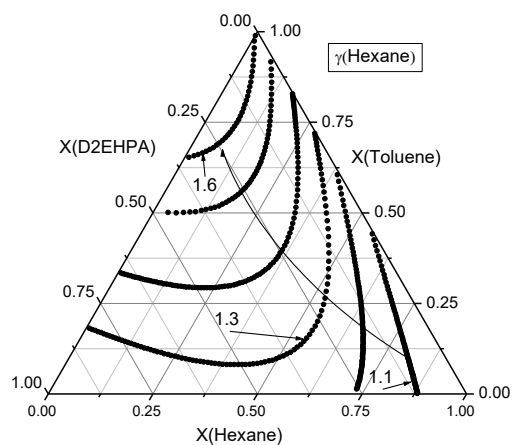


Рисунок 7 – Изолинии коэффициентов активности н-гексана в системе Д2ЭГФК-толуол-н-гексан

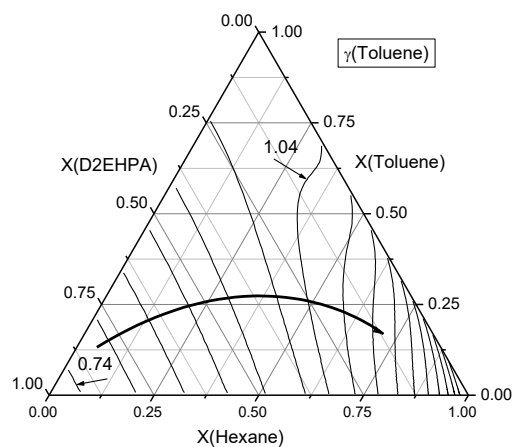


Рисунок 8 – Изолинии коэффициентов активности толуола в системе Д2ЭГФК-толуол-н-гексан

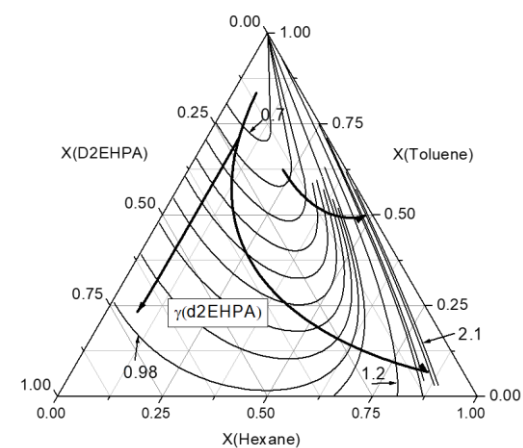


Рисунок 9 – Изолинии коэффициентов активности Д2ЭГФК в системе Д2ЭГФК-толуол-н-гексан

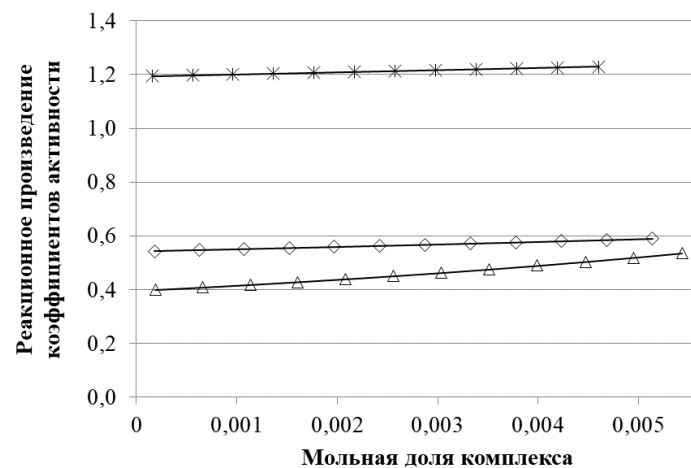


Рисунок 10 – Зависимость реакционного произведения коэффициентов активности от молярной доли комплекса при исходном содержании Д2ЭГФК 0,06 моль (Δ), 0,12 моль (◇) и 0,25 моль (※)