

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ДМ 002.071.01 при ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН» по диссертации Джаппарова Тамерлана Абсалам-Гаджиевича на соискание ученой степени кандидата наук.

## Аттестационное дело №

Решение объединенного диссертационного совета ДМ 002.071.01 от 21 мая 2014 г. № 1 о присуждении Джаппарову Тамерлану Абсалам-Гаджиевичу, гражданину России, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Исследование термической стабильности алифатических спиртов в их водных растворах» по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника принята к защите 13 марта 2014 г., протокол № 2 объединенным диссертационным советом при ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН» (367030, г. Махачкала, проспект Имама Шамиля, 39-а), созданного приказом Минобрнауки России от 21 октября 2013 г. №724/нк.

Соискатель Джаппаров Тамерлан Абсалам-Гаджиевич 1983 года рождения. В 2006 году соискатель окончил ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет» по специальности – Химия. В 2009 г. окончил очную аспирантуру в ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН», в настоящее время работает в ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН» в должности старшего специалиста.

Диссертация выполнена в лаборатории теплофизики ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН».

Научный руководитель – д.т.н. Базаев Ахмед Рамазанович, г.н.с. лаб. теплофизики ФГБУН «Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН»

Официальные оппоненты: Мирошниченко Евгений Александрович, д.х.н., с.н.с., г.н.с. лаб. «Термодинамика высокоэнергетических систем» ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН», г. Москва, и Расулов Сулейман Марасилович, к.ф-м.н., с.н.с., зав.лаб. «Термодинамика жидкостей и критических явлений» ФГБУН «Институт физики Дагестанского НЦ РАН им. Х.И. Амирханова», г. Махачкала, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, в своем положительном заключении, подписанном Гумеровым Фаридом Мухаммедовичем, д.т.н., профессором, зав. кафедрой ТОТ, указала на актуальность и востребованность полученных соискателем результатов для научных исследований и инженерных расчетов технологических процессов в различных отраслях промышленности.

Соискатель имеет 26 работ по теме диссертации, опубликованных в Российских и зарубежных научных изданиях, в том числе в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК – 5, в материалах Российских и международных конференций – 16 докладов и 5 тезисов.

Основные работы:

1. Джаппаров Т.А., Базаев А.Р. Исследование термической стабильности водных растворов алифатических спиртов. // Теплофизика и аэромеханика. – 2012. Т.19. № 6. – С. 793-798. (из списка ВАК).
2. Джаппаров Т.А. Базаев А.Р. Исследование термической деструкции чистых и растворенных в воде алифатических спиртов. // Вестник МИТХТ. Т.8. № 6. 2013. С. 42-46. (из списка ВАК).
3. Джаппаров Т.А. Температуры термического разложения алифатических спиртов в их водных растворах // Естественные и технические науки, № 3, 2012. С. 49-50. (из списка ВАК).
4. Джаппаров Т.А., Базаев А.Р. Исследование скорости термического разложения алифатических спиртов // Вестник Дагестанского

государственного технического университета. Технические науки. № 16, 2010. С.34-39. (из списка ВАК).

5. Джаппаров Т.А., Базаев А.Р., Карабекова Б.К. Оценка величины скорости термического разложения водных растворов алифатических спиртов. // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. №21, 2011.С.37-43. (из списка ВАК).
6. Джаппаров Т.А., Базаев А.Р. Исследование термического разложения алифатических спиртов.// Материалы VII Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки. Миасс, 2012. С.112-121.
7. Джаппаров Т.А., Базаев А.Р. Экспериментальное исследование термической стабильности смесевых рабочих веществ вода–спирт для энергопреобразователей. // Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки теплоты. Труды II Всероссийской научно-технической конференции 8-10 декабря 2010 г. Махачкала, 2010. С. 78-81.

На автореферат диссертации поступило 13 положительных отзывов, в которых отмечается актуальность, научная новизна и практическое приложение результатов исследования.

В отзывах на диссертацию и автореферат содержатся нижеприведенные замечания, вопросы и пожелания.

1. Мирошниченко Евгений Александрович, д.х.н., с.н.с., официальный оппонент (г.н.с. ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН». Адрес: 119991, г. Москва, ул. Косыгина 4. Тел.:+7945-939-74-63; email: eamir02@mail.ru):

1. В главе 2 указано, что имеется прецизионная установка Базаева А.Р., но автором не поясняется, чем она отличается от установки, на которой работал автор, хотя имеются публикации с участием автора по исследованию пьезометра.

2. Относительные погрешности измеряемых величин составляли от 0.003% до 0.15%. Однако, для полиномиальных коэффициентов, рассчитываемых из зависимости скорости термического разложения от температуры и состава, автор приводит от 15 до 18 значащих цифр (таблицы 7-9 и 11).

3. На рис. 47 сопоставлены изотермы роста давления при разложении чистого и растворенного в воде метанола в зависимости от времени. Для всех температур давление чистого спирта в течение первых 60 минут выше, чем для растворенного в воде метанола. Автор не объясняет, почему это происходит.

2. Расулов Сулейман Марасилович, к.ф.-м.н., официальный оппонент (зав.лаб. «Термодинамика жидкостей и критических явлений» ФГБУН «Институт физики Дагестанского НЦ РАН им. Амирханова». Адрес: 367003, г. Махачкала, ул. Ярагского, 94. Тел.: +7928-054-71-59; email: [suleimanr1@rambler.ru](mailto:suleimanr1@rambler.ru)):

1. Автором диссертации не проведены качественный и количественный анализы продуктов термического разложения спиртов.

2. Работу усилило бы, если автор определил температуры начала термической деструкции органических соединений, исследованных другими авторами тем же методом изотермического роста давления (например, Э.С. Блейк с соавторами, на которого имеется ссылка в обзоре диссертации).

3. Имеются также немногочисленные неточности в тексте. Например, во введении на стр. 6 вместо выражения «... максимальное значение температуры...» следует писать «... минимальное значение температуры...».

3. Ведущая организация ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». (Адрес: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68. Тел.: +7843-231-42-39; email: [zufar\\_zaripov@mail.ru](mailto:zufar_zaripov@mail.ru)):

1. Автором не проведен качественный и количественный анализ продуктов термической конверсии исследованных спиртов, хотя продукты этого процесса общеизвестны.

2. Не уделено достаточного внимания анализу причин отклонения полученных значений энергии активации термического разложения спиртов от литературных данных.

4. Алехин Александр Давидович, д.ф-м.н., профессор, в.н.с.; Рудников Евгений Григорьевич, к.ф-м.н., с.н.с. (Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Физический факультет. Адрес: Украина, 01601, г. Киев, пр. Глушкова, 4. Тел.: +33044-526-24-18; email: alekhin@univ.kiev.ua, rudnikof@yahoo.com):

1. Можно ли предложить объяснение увеличения изотермического изменения отклика изохорной теплоемкости в процессе разложения молекул спирта на основе принципа Ле Шателье.

2. Как может повлиять на результаты расчетов в диссертационной работе уточнение формулы для теплоемкости (стр.13 автореферата), если в ней учесть при изотермическом процессе Янг-Янга)?

3. Вывод диссертационной работы об уменьшении температуры начала термического разложения и увеличении скорости термического разложения при увеличении концентрации спирта представляется достаточно очевидным в связи со стабильностью второго компонента – воды.

4. При анализе зависимостей температуры начала термического разложения и скорости термического разложения от количества атомов углерода, с нашей точки зрения, было бы целесообразно использовать приведенные температуры  $T/T_k$  в соответствии с принципом соответственных состояний.

5. Корсунский Борис Львович, д.х.н. (г.н.с. ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН»). Адрес: 119991, г. Москва, ул. Косыгина 4. Тел.:+7495-939-71-10; email: kors@polymer.chph.ras.ru):

1. Коль скоро кинетика процесса описывается уравнением первого порядка, логично было бы предположить, что она осуществляется путем разрыва химических связей в молекуле. Однако найденная автором энергия активации реакции 115,2 кДж/моль (27,5 ккал/моль) для этого слишком мала; энергии диссоциации химических связей в спиртах значительно выше.

2. Активационные параметры разложения определялись из уравнения Аррениуса, т.е. из экспоненциальной зависимости скорости от температуры. Однако из уравнения (2) (стр. 12) следует, что эта зависимость линейна. Непонятно, в чем тут дело.

6. Егоров Гавриил Ильич, к.х.н. (с.н.с. ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН». Адрес: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1. Тел.: +7493-233-62-59; email: gie@isc-ras.ru):

1. В работе следует говорить о смеси компонентов, а не о растворе. Согласно рекомендации ИЮПАК термин «смесь» используется для описания газообразной, жидкой или твердой фазы, содержащей более чем одно вещество, когда эти вещества трактуются (термодинамически) одним и тем же способом. Термин «раствор» используется для описания твердой или жидкой фазы, содержащей более чем одно вещество, когда для удобства одно из веществ, которое называют растворителем (хотя он сам может быть смесью), трактуется отлично (термодинамически) от других веществ, которые называют растворенными веществами.

2. К сожалению, в автореферате не приведены даже в общем виде предполагаемые реакции разложения спиртов., т.к. не ясно какие продукты образуются в итоге? Как определялся их качественный и количественный состав? Вероятно, это приведено в диссертации.

3. Скорость термического разложения спирта, оцениваемая по величине изотермического роста давления, будет являться корректной только в случае, когда продукты не образуют между собой никаких квазисоединений. Из автореферата не ясно, учитывалось ли возможное образование таких соединений?

4. На стр. 12 в разделе «термические коэффициенты» не понятно, что имеется в виду под коэффициентом давления. Само выражение записано как относительный коэффициент давления, а обозначено как изохорный коэффициент термического давления.

7. Прокудин Владимир Георгиевич, д.х.н. (зав. «Лаборатория термической стабильности» ФГБУН «Институт проблем химической физики

РАН». Адрес: 142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1. Тел.: +7496-522-13-68; email – prokud@icp.ac.ru):

Слишком частое использование сочетания слов «температура начала термического разложения» заметно снижает впечатление от работы, т.к. температурная зависимость скорости реакции является Аррениусовской, при которой видимое в конкретном эксперименте «начало реакции» зависит от многих факторов.

8. Удовиченко Сергей Юрьевич, д.ф-м.н., профессор (рук. НОЦ «Нанотехнология», ученый секретарь дисс.совета Д 212.274.10 по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника; Кертман Александр Витальевич, д.х.н., профессор (ФГБОУ ВПО «Тюменский государственные университет». Адрес: 625003 г. Тюмень, ул. Семакова, 10. Тел.:+7345-254-20-08; email: udotgu@mail.ru):

1. В научной новизне автор констатирует, что «Впервые получены экспериментальные значения термического разложения...» (стр.4) спиртов, и в то же время в первой главе приводит анализ литературных данных по термической стабильности алифатических спиртов и их водных растворов, полученных, в том числе, и при использовании метода пьезометра постоянного объема. Возникает вопрос, чем определяется Ваше первенство по определению температур начала термического разложения спиртов, и почему Вы считаете, что именно Ваши данные являются истинными?

2. При расчете термических коэффициентов использовано эмпирическое уравнение состояние реального газа Редлиха-Квонга. Из автореферата непонятно, выполняется ли условия возможности применения данного уравнения к системе вода-спирт?

3. Некорректные подписи к рисункам 8 и 9 . В подписях непонятный значок, обозначающий эксперимент, а таковых значков на графиках нет. «Сплошная кривая – расчетные значения». Ни одной кривой на данных рисунках нет. Что имел автор в виду – непонятно.

9. Авдин Вячеслав Викторович, д.х.н. (директор НОЦ «Нанотехнология», декан химического факультета ФГБОУ ВПО «Южно-уральский государственный университет». Адрес: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. Тел.: +7351-267-95-17; email: v.avdin@mail.ru, avdinvv@susu.ac.ru):

1. Выводы по работе сформулированы не совсем удачно, так как во многом содержат констатацию сделанного, а не собственно выводы. Выводы №№ 1, 2, 7 и 8 относятся исключительно к аннотации работы.
2. Объем автореферата – 31,8 тыс. знаков – меньше рекомендованного (0,8 п.л. вместо 1,0 п.л.) из-за чего тексту автореферата присуща излишняя краткость изложения.

10. Абдикаримов Бахытхан Жунайдович, д.ф-м.н., профессор (директор Гуманитарно-педагогического института Кызылординского государственного университета имени Коркыт-Ата. Адрес: Республика Казахстан, 120014, г. Кызылорда, ул.Бокейхана, 67-а. Тел.: +7724-227-25-33; email: abdikarimov59@mail.ru):

Работа выиграла бы если диссертант привел значительно большее количество примеров численного характера.

11. Востриков Анатолий Александрович, д.ф-м.н., профессор, зав. лаб. теплофизики; Шишкин Анатолий Валентинович, к.х.н., с.н.с. (ФГБУН «Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН». Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 1. Тел.: +7383-330-80-94; email: vostrikov@itp.nsc.ru):

1. К сожалению, автор не исследовал состав продуктов разложения спиртов, что затрудняет оценку химического участия молекул воды в процессах разложения и соответственно возникающих при этом погрешностей измеряемых параметров.
2. При анализе кинетики термического разложения водных растворов спиртов автором не учитывается взаимодействие компонентов, которое для водных растворов, например, содержащих  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2$  может быть существенным.



3. В таблицах 3 и 4 величины кинетических и термодинамических параметров, почему-то, приведены без учета результатов статистической обработки.

12. Неделько Вадим Викторович, д.х.н. (в.н.с. лаб. «Кинетика термических превращений» ФГБУН «Институт проблем химической физики РАН». Адрес: 142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1. Тел.: +7496-522-77-96; email: vnedelko@icp.ac.ru):

1. Я бы не употреблял в этой работе слово деструкция на ряду с термическим разложением т.к. чаще термин «деструкция» применяется, как правило, в случае высокомолекулярных соединений и композиций на их основе.

2. Немного смущают относительно низкие для термического разложения величины активационных параметров термического разложения водного метанола.

13. Ильин Роман Альбертович, к.т.н., профессор (зав. кафедрой «Теплоэнергетика» ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет». Адрес: 414056, г. Астрахань, ул.Татищева, 16. Тел.:+7512-614-282; email: kaften.astu@mail.ru):

Возможным украшением работы мог бы послужить факт использования полученных результатов в учебном процессе технических вузов в разделах термодинамики и тепломассобмена, что говорило бы о доступности их понимания и широте использования.

14. Храпковский Григорий Менделеевич, д.х.н., профессор., Николаева Евгения Владимировна, к.х.н., доцент (кафедра катализа ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». Адрес: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68. Тел.: +7843-231-42-53 email: katrin@kstu.ru):

1. На стр.3 автореферата автор приводит непонятный термин «максимальное значение температуры начала разложения».

2. В автореферате отсутствуют предположения о механизме термического разложения алифатических спиртов.

15. Шабанов Осман Мехтиевич, д.х.н., профессор (зав. кафедры физической и органической химии ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»). Адрес: 367005, г. Махачкала, ул. Батырая, 1. Тел.: +7822-64-75-36; email: shabanov-osman@rambler.ru):

1. Ожидалось, что диссертант свяжет полученные результаты с химическим строением спиртов и их водных растворов; объяснит полученные результаты на основе взаимодействия полярных молекул, водородных связей, образования комплексов и ассоциатов, например, зависимость  $T_n$  от  $x$  и  $C$ ; для обоснованного объяснения и использования полученных результатов в различных процессах и условиях напрашивается анализ совокупности известных спектроскопических, дифракционных и других данных по строению этих растворов.

2. Представляется, что требуется дополнительно объяснить, почему с ростом температуры теплоемкость  $C_v$  ( $C_{v0} = \text{const}$ ) уменьшается и свободная энергия Гиббса  $G$  - возрастает ( $G_0 = \text{const}$ ).

3. В таблице 4 следовало указать единицу измерения энтропии активации, то можно ли ее считать постоянной в пределах погрешностей измерений.

16. Неручев Юрий Анатольевич, д.ф.-м.н., профессор (научный руководитель НИЦ физики конденсированного состояния ФГБОУ ВПО «Курский государственный университет»). Адрес: 305000, г. Курск, ул. Радищева, 33. Тел.: +7910-218-07-01; email: yuan2003@mail.ru):

Замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов, д.х.н. Мирошниченко Е.А. и к.ф.-м.н. Расулова С.М., обоснован соответствием их научных интересов профилю диссертации Джаппарова Т.А-Г и наличием у них публикаций в данной области исследования. Выбор ведущей организации – ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра ТОТ, обосновывается своими известными фундаментальными и прикладными исследованиями, направленными на разработку теоретических основ современных высокоэффективных

технологий химической, нефтехимической и энергетической отраслей промышленности.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Впервые экспериментально уточнены минимальные значения температур начала термического разложения молекул индивидуальных и растворенных в воде алифатических спиртов.

Установлено, что первые три члена гомологического ряда алифатических спиртов стабильны в пределах до их критических температур, а последующие члены разлагаются до их критических температур.

Получена зависимость термической стабильности растворенных в воде спиртов и скорости их разложения от температуры, состава раствора и числа атомов углерода.

Оценены изменения термодинамических свойств водных растворов спиртов и кинетических параметров в процессе их термического разложения.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что полученные результаты важны для развития теории растворов, в частности, для разработки потенциальных функций взаимодействия полярных молекул и прогнозирования критических свойств растворов полярных жидкостей, а так же для решения существующих проблем физики жидкости.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что их следует учитывать в экспериментальных и теоретических исследованиях фазовых превращений и критических свойств термически нестабильных веществ, и в точных расчетах технологических процессов химической, энергетической, фармацевтической и других отраслей промышленности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

В эксперименте использованы сертифицированные измерительные средства (микропроцессорный регулятор температуры, универсальный цифровой вольтметр, тензопреобразователь, аналого-цифровой преобразователь, современные компьютерные программы); объем

пьезометра в зависимости от температуры и давления калиброван по воде; методика измерений и воспроизводимость результатов измерений в одинаковых условиях (температура, околокритическая плотность) проверена как на эталонных термостабильных (вода, н-гептан), так и термонеустойчивых (н-бутанол) жидкостях.

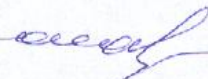
Идея выбора методики проведения исследований базируется на сравнении характера зависимости давления от температуры вдоль критической изохоры для термостабильных и не термостабильных жидкостей, и в определении изотермического роста давления для последних.

Личный вклад соискателя состоит в участии в разработке и создании экспериментальной установки и методики измерений; в выполнении всего объема экспериментальных исследований; в обработке полученных экспериментальных данных. Планирование исследований, обобщение и обсуждение полученных результатов, подготовка и написание научных публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем Базаевым А.Р.

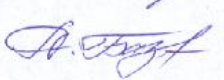
На заседании 21 мая 2014 г. объединенный диссертационный совет ДМ 002.071.01 пришел к выводу, что рассматриваемая диссертация представляет собой научно-квалифицированную работу, которая соответствует требованиям п.9 Положения о присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), и принял решение присудить Джаппарову Тамерлану Абсалам-Гаджиевичу ученую степень кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

При проведении тайного голосования 15 присутствующих на заседании из 21 члена объединенного диссертационного совета ДМ 002.071.01, в том числе 7 докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации, проголосовали: за 15, против 0, недействительных бюллетеней нет.

Пред. объедин. дисс. совета ДМ 002.071.01

 Алхасов А.Б.

Ученый секретарь объедин. дисс. совета

 Базаев А.Р.

