

СТАНОВИЩЕ

върху дисертационния труд „ИЗСЛЕДВАНЕ НА РАЗЛАГАНЕТО И СТАБИЛИЗИРАНЕТО НА КАРБАМИД ВЪВ ВОДНИ РАЗТВОРИ, ИЗПОЛЗВАНИ КАТО ТЕЧНИ ТОРОВЕ” от инж. Младен Е. Лилев за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност 5.10. Химични технологии (ТНВ)

Проведеното изследване е особено актуално и пряко касае проблемите, свързани с устойчивото развитие на съвременното земеделие. Тенденциите в тази област са насочени към получаване на максимални добиви от качествено стойностни продукти от единица обработваема площ, едновременно със съхраняване виталността и чистотата на експлоатираните почви. В това отношение наторяването, като елемент от прилаганите агротехнически мероприятия в земеделието е от изключителна важност. В практиката се използва голямо разнообразие като вид и състав от торове, осигуряващи основните жизнено необходими за културите макро- и микроелементи. Най-концентриран, достъпен и масово използван в световен мащаб доставчик на един от елементите в триадата N-P-K е карбамидът. Той се прилага в гранулиран вид за третиране на почви или като основен компонент в течни субстанции за листно подхранване на растенията. Основният проблем при използването на водни разтвори на карбамида като течен тор е натрупването на недисоцииран амониак с времето. Излишъкът от амониак води до увреждане на обработваните култури. Процесът на натрупване предизвиква и повишаване на рН на хранителната субстанция, често водещо до утаяване на част от присъстващите в разтвора вторични хранителни елементи, което възпрепятства съвместното прилагане на карбамида с някои от жизнено необходимите микроелементи.

Публикуваните към момента данни от изследвания върху разлагане на карбамида в разтвор при различни условия се отнасят главно до кинетиката на процеса, влиянието на редица фактори и са проведени с разредени разтвори. От литературния обзор по темата се вижда, че липсват данни за поведението на карбамида в концентрирани водни разтвори при условията на продължително съхраняване и температура на околната среда. Въз основа на изчерпателния обзор върху актуалното състояние на проблема е формулирана и целта на дисертационния труд. А именно: да се определи поведението на карбамида в концентрирани разтвори и предложи метод за предотвратяване или забавяне на неговото разлагане при продължително съхранение. Подходът, избран за изпълнение на научните задачи е напълно адекватен на поставената цел и се свежда до:

- Разработване на методики за анализ и пълно охарактеризиране на карбамидни разтвори.
- Изследване на водни разтвори на карбамид, съдържащи 20% N при условията на съхранение от 1 до 150 дни и температури в интервала от 5° до 45° C.
- Изследване влиянието на различни добавки, съвместими със съдържанието на течните торове, върху стабилизирането на концентриран карбамиден разтвор.

Използваните методи за анализ са съвременни и релевантни на целта на изследване. Дисертационният труд съдържа всички необходими елементи и е в обем 126 стр. (без

литературата). Цитирани са 156 литературни източника. Получените експериментални данни са представени на 68 работни фигури и в 24 таблици.

Комплексното изследване започва с проучване на поведението на концентриран воден разтвор на карбамид при стайна температура и срок на съхранение до 150 дни. През този период работните разтвори са анализирани по отношение на показателите ел.проводимост; съдържание на: NH_4OCN ; амониеви карбонат и воден карбонат; общ амоняк. Определена е и степента на разлагане на карбамида в разтворите. В тази си част изследването включва определяне на енергията на Гибс и чрез нея - на термодинамичната равновесна константа на дисоциацията на карбамида. В резултат на това са определени и равновесните концентрации на компонентите в концентрираните разтвори при посочените по-горе условия. Въз основа на получените експериментални резултати е установено, че за периода от 150 дни, при нормална температура степента на разлагане на карбамида до амониев цианат е под 0.5% , като следствие от факта, че при тези условия процесът е силно изтеглен наляво и равновесие не се постига. Този феномен се потвърждава и от резултатите, получени чрез определяне на посочените термодинамични параметри. В резултат на хидролиза, част от NH_4OCN се превръща в NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, като концентрацията на цианата преминава през максимум. Процесът е свързан с нарастване на алкалността на работния разтвор. Установена е корелация между електропроводимостта на карбамидните разтвори и стойностите на pH като функции на времето. Получените резултати показват, че с времето концентрациите на общия амоняк и нейонизирания амоняк в работните разтвори нараства.

С цел установяване на механизма на постигане на дисоциационно равновесие във водните разтвори на карбамида е проведено детайлно изследване на превръщането на NH_4OCN в карбамид в условията на едновременната му хидролиза до амониеви карбонат и воден карбонат. Целта на тази част от изследването е да се предложи подход за потискане или елиминиране на този нежелан процес. Разтворът от амониев цианат е съхраняван при стайна температура и анализиран в продължение на 90 дни. Изчислени са стандартните енергии на Гибс и т.д. равновесни константи на процеса на превръщане на цианата в карбамид, както и на хидролизата му до амониев карбонат. Установено е че кинетиката на превръщане на цианата в карбамид се описва адекватно с уравнение от втори порядък. Получените експериментални данни показват, че през първите 20 дни по-голямо количество от амониевият цианат се превръща в карбамид, като процесът протича с голяма скорост. Този процес се отчита и чрез намаляване на електропроводимостта на работния разтвор. В продължение на 90 дни се достига до 96% обща степен на превръщане на амониевия цианат. Превръщането на амониевия цианат в карбамид се съпровожда с частичната му хидролиза до амониеви карбонати. Установена е корелация между концентрациите на карбонатите в разтвора на амониевия цианат с времето.

Следващ етап в изследването е определяне на влиянието на количеството на всеки един от продуктите на разлагане на карбамида върху pH на разтвора, респ. върху неговата проводимост. В тази част са представени и резултати, свързани с регламентираното

присъствие на амониев карбамат в техническия карбамид. Получените резултати показват, че промяната в концентрацията на амониевия цианат не влияе върху стойността на рН на разтвора. Това влияние е силно изразено при другите два продукта на разлагане-амониевите хидроген карбонат и карбонат. При сравняване на изменението на проводимостта на разтворите на трите изследвани соли при изменение на концентрациите с 1 mg/L се отчита най-силно влияние на концентрацията на амониевия цианат. Налага се извода, че проводимостта на концентрирани карбамидни разтвори може да служи като количествена мярка за съдържанието на цианат в тях. Примеси от амониев карбонат и амониев карбамат, присъстващи в техническия карбамид, влияят в еднаква степен върху рН и проводимостта на карбамидни разтвори с времето.

Поведението на концентрирани карбамидни разтвори в условията на съхранение при екстремни, различни от нормалната температури също е обект на изследване в дисертационния труд. Проследена е промяната на концентрациите на NH_4OCN , NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; рН и проводимостта на концентрирани разтвори на карбамид при 5, 25 и 45° C. Получените резултати имат съществена научно-практична стойност и са свързани пряко със съхраняването и използването на карбамидни разтвори за листно подхранване на различни култури в реални условия.

Важно практично значение в тази област имат и изследванията, свързани с възможността за стабилизиране на разтворите на карбамида чрез подтискане или забавяне на процесите на неговото разлагане с подходящи добавки при продължително съхраняване в складови условия. За целта са използвани добавки от азотна, сярна и фосфорна киселини, техни амониеви соли, както и цитратни и фосфатни буфери – самостоятелно или в комбинация. Изведени са важни зависимости, свързани със стабилизиращото влияние на амониевите соли и двата вида буфери. Тъй като карбамидните разтвори много често се използват и като базови за производството на течни комплексни торове, доказано ефективните разнообразни стабилизиращи добавки дава възможност за избор на подходяща(и) такива, в зависимост от хранителните елементи, присъстващи в разтвора, с цел предотвратяване получаването на утайки, респ. загуба на хранителна субстанция.

Най-важните експериментални резултати, получени при изпълнение на поставените научни задачи, изводи и приносите на изследването са отразени в автореферата. Има пълно съответствие между последния и дисертацията, представена от докторанта. Авторефератът по съдържание отговаря напълно на изискванията, посочени в Правилника за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Химикотехнологичния и металургичен университет - София (Разд. II, чл.11, т.5).

Приносите на дисертационния труд са надлежно оформени и напълно адекватни на получените резултати и направените въз основа на тях изводи.

Основните резултати са публикувани в реномирани научни списания, едното от които е с IF над 1, а другите две - с импакт-ранг (SJR), което е добра оценка за научната

значимост на изследването. Част от резултатите, в периода на разработване на дисертацията са докладвани на две научни сесии за млади учени.

Към така представената дисертация критични бележки и коментари нямам.

Заключение: Въз основа на изложеното по-горе считам, че дисертационният труд отговаря напълно на изискванията, по форма и съдържание посочени в Правилника за придобиване на научни степени в Химикотехнологичния и металургичен университет и затова убедено ще гласувам за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на инж. Младен Емилов Лиров.

доц. д-р И. Узунов