

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертационния труд на магистър инж. Младен Емилов Лилов на тема: “Изследване на разлагането и стабилизирането на карбамид във водни разтвори, използвани като течни торове”, представена за присъждане на образователната и научна степен “доктор”.

Рецензент: проф. д-н Александър Стефанов Ленчев

Инженер – химик Младен Емилов Лилов е роден на 27.07.1976 г. През 2002 г. завършва ХТМУ - София по специалността “Органични химични технологии” и придобива образователно-квалификационната степен магистър. Зачислен е като докторант при катедра “Неорганични и електрохимични производства” по научната специалност 5.10. Химични технологии (Технология на неорганичните вещества) със срок на обучение 3 години считано от 1.март 2015 г., отчислен с право на защита със заповед на Ректора на ХТМУ Р-ФХ-281 от 09.11..2018 г.

Представената ми за рецензиране дисертация представлява приложно научно изследване, насочено към установяване на възможностите за получаване на химически стабилни течни торове на базата на водни разтвори на карбамид. Получаването на такива торове има за цел да се подобри обезпечаването на селското стопанство със съвременни високо технологични продукти за ефективно торене.

Работата е структурирана добре. Съдържанието на дисертацията включва: увод; обзор на литературата; разработване на методика за изследване на състава и свойствата на водните разтвори на карбамид и продуктите на неговото разлагане; експериментални изследвания за установяване на равновесието във водните разтвори на карбамид; изучаване влиянието на продуктите на разлагането на карбамида върху рН и електрическата проводимост на водните разтвори; и изучаване влиянието на химични добавки към водните разтвори на карбамид с цел повишаване на тяхната стабилност.

Проведеният преглед на литературата е изчерпателен, цитирани са 156 източника. От приведените литературни източници се вижда, че изследванията върху получаването, свойствата и приложението на карбамида датират от синтезирането му от F. Wöhler през 1828 г. и продължават с незатихващ интерес и днес. Причината е в голямото значение на карбамида, най-вече като тор, а в по-ново време и от нарастналите екологични изисквания при използването му в селското стопанство.

Целта и задачите на работата са формулирани правилно и ясно. Планът с изследователските задачи е разработен конкретно и кореспондира с така формулираната цел. Посоченото характеризира дисертационния труд като перспективно научно-приложно изследване по нова и актуална тематика.

Експерименталните изследвания за установяване на равновесието в концентрирани водни разтвори на химически чист карбамид са проведени при опитни условия, които са най-подходящи от практическа гледна точка за получаването на течни торове: изходните разтвори са с концентрация еквивалентна на 20 мас. % N, съхранявани са до 150 дни във въздушна среда при 25°C.

За целта на изследванията са подбрани и използвани широк набор от химични и физични методи. Количеството на част от компонентите, за определянето на които няма подходящи аналитични методи, е определено чрез изчисления с използване на литературни данни или на базата на стехиометрични изчисления.

На базата на получените аналитични данни са установени измененията на съставите и свойствата на разтворите за целия времеви период на съхраняването им, през равни интервали от по 10 дни. Установени са измененията на рН и електрическата проводимост, на концентрациите на карбамида и на продуктите на неговото разлагане с отчитане участието на последователно протичащите реакции на изомеризация на карбамида до амониев цианат, хидролизата на последния до амониев хидрогенкарбонат, амониев карбонат и амоняк. Изследвана е и обратната реакция – на превръщането на амониевия цианат в карбамид при съпоставими условия, в резултат на което са установени количествени данни за скоростта и равновесието на превръщането на амониев цианат в карбамид и амониеви карбонати.

Получените по експериментален път данни за състава на разтворите са сравнени с изчислени термодинамични данни за равновесието, установяващо се в системата. Намерено е, че по време на съхраняването на разтворите се достигат ефективни степени на превръщане на карбамида в изоцианат много близки до равновесните. Проведен е и кинетичен анализ на опитните данни за реакцията на превръщане на амониевия цианат до карбамид, с който се потвърждава, че тя е реакция от втори порядък.

В резултат на проведените широкообхватни и детайлни експериментални изследвания е получена много пълна и точна картина за състава и свойствата на системата карбамид – вода и са установени закономерностите на процесите, които описват поведението и по време на съхраняване на разтворите. Това е нова научна информация, послужила като основа за дефиниране на условията, при които трябва да

се провеждат следващите изследвания, насочени към стабилизиране на концентрираните водни разтвори на карбамида.

В следващия дял на работата е изучавано влиянието на продуктите на разлагането на карбамида и на примесите от амониев карбонат и амониев карбамат, съдържащи се в карбамид - технически продукт, върху рН и електрическата проводимост на концентрирани водни разтвори. Намерено е, че рН се повишава основно от получения при разлагането на карбамида във воден разтвор амониев карбонат, като за периода на съхранение на разтворите горната му граница клони към 9, докато за амониевия хидрогенкарбонат тя е около 8. Примесите от амониев карбонат и амониев карбамат, съдържащи се в техническия карбамид, имат близко влияние върху изменението на рН и електрическата проводимост на системата. От амониевия цианат рН не се променя и разтворите остават с близки до неутрални свойства.

Високите стойности на рН за течни торове, предназначени за листно наторяване, застрашават листната маса от увреждане. Това насочва следващите изследвания към използване на химични добавки и буферни смеси, с които да се потисне протичането на хидролизните реакции на цианата и на карбамата до амониеви карбонати.

Установени са линейни зависимости между концентрацията на амониевия цианат, амониев хидрогенкарбонат и амониев карбонат от една страна и електропроводимостта на разтвора от друга. Намерено е също така, че главен принос за електропроводимостта на разтворите има амониевия цианат, а амониевите карбонати я променят по-слабо. На тази основа докторантът предлага удобна от практическа гледна точка и ефективна експресна методика за контрол на устойчивостта на течните торове в реални условия чрез текущо измерване на двата параметра - рН и електропроводимостта.

Установено е, че влиянието на по-ниска температура (5°C) върху стабилността на водните разтвори на карбамида също е благоприятно, но е практически трудно осъществимо при получаването и използването на течните торове.

В последната част на работата са изучени възможностите за стабилизиране на водните разтвори на технически карбамид чрез въвеждане на химични добавки и с отчитане на установените вече закономерности на процесите, протичащи в разтворите. Критериите за ефективността на добавките са рН на разтвора да е < 7.1 и стойностите на електрическата проводимост да са възможно по-ниски.

Проведени са изследвания с различни по състав химични добавки в количества от около 3 масови %. Като добавки са използвани сярна, азотна и фосфорна киселина, техни амониеви соли, лимонена киселина, калиев цитрат, лимонена киселина + глицин и буферни смеси. Установени са добавките, които регулират рН и електропроводимостта в най-благоприятни граници при дългосрочно съхранение, като особен интерес представляват тези добавки, с които в течния тор се внасят хранителните елементи азот и фосфор.

Общо върху експерименталната част може да се каже, че тя включва много пълни, предимно аналитични изследвания по изпълнение на задачите, залежали в дисертацията. За осъществяването на експериментите докторантът е овладял и използвал много широк набор от стандартни и извънстандартни химични и физични методи за изследване и анализ. Експериментите и изчисленията са извършени качествено и компетентно. Получената научна информация от тях е коректна, а интерпретацията на резултатите – правилна и точна.

Основните научни и научно приложни приноси на дисертационния труд, свързани с получаването на нови факти и със създаването на нови технологии, са:

1. В резултат на обстойни експериментални изследвания са установени и количествено охарактеризирани измененията в състава и свойствата на концентрирани водни разтвори на карбамид при продължително съхраняване при обикновени температури, настъпващи вследствие протичане на реакциите по които карбамидът се разлага до амониев цианат, амониеви карбонати и амоняк. Резултатите са основа за провеждане на надграждащи следващи изследвания, насочени към намиране на оптимални условия за получаване на химически устойчиви карбамидни течни торове.
2. Разработена е експресна методика за текущ контрол на устойчивостта на водните разтвори на карбамид по време на съхраняването им, чрез измерване на рН и електропроводимостта, и е доказана възможността за нейното ефективно прилагане в практиката;
3. Установено е, че подходящи за стабилизиране на концентрирани водни разтвори на карбамид при дългосрочно съхраняване при обикновени условия са добавки на минерални киселини, лимонена киселина, техни амониеви соли и буферни смеси. Изяснена е ролята на различните групи добавки за избягване образуването на амоняк, потискане протичането на хидролизните реакции на цианата и на карбамата до амониеви карбонати, и регулиране рН на разтворите в

тесни граници, с което те придават на разтворите необходимите технологични свойства за използване като течни торове за листно подхранване на растенията.

По дисертацията могат да се направят и някои критични бележки и препоръки:

1. Уравнение 38 е записано неточно, в дясната му част трябва да има константа, която съдържа началната концентрация на изоцианата ($1/Co$). Зависимостта, представена на Фиг. 27, показва слаба, но устойчива тенденция на отклонение от линейност. Най-вероятно това се дължи на факта, че реакцията е обратима и не се описва от използвания кинетичен модел.
- По принцип, използването на кинетичното уравнение за необратимата реакция от втори порядък (уравнение 38) може да се приложи и за кинетичен анализ на обратимата, ако се приеме приближението, че за началните етапи скоростта на обратната реакция е малка и може да се пренебрегне. Ако правата линия, която преминава през началото на координатната система, свързва и определен брой експериментални точки за началните етапи на реакцията, това е потвърждение че амониев цианат се превръща в карбамид по реакция от втори порядък. Скоростната константа също може да се изчисли и провери, като се съпостави с литературните данни за нея, дадени на стр. 16 на дисертацията.
2. Работата е написана на ясен и точен език, в езиково отношение е редактирана добре. Неточностите и грешките са малко на брой. Понесъществени са:
 - На стр. 4 текстът, определящ предмета на органичната химия, е необходимо да се коригира, като се посочи, че тя е химия само на органичните съединения на въглерода;
 - Стойността 13.82 на K_B на стр. 5 за равновесието във водни разтвори на карбамид очевидно се отнася за константата pK_B ;

Направените критични бележки и препоръки не засягат същността на труда и отбелязаните научни приноси, и не намаляват доброто впечатление от високото ниво на проведените изследвания и от надлежното оформяне на самия труд.

Върху изложения в дисертацията експериментален материал са публикувани 3 научни работи, които са в съавторство с научния ръководител доцент д-р инж. Пламен Кирилов: две от тях са в специализираното научно списание на ХТМУ „J. of Chemical Technology and Metallurgy“, една е в „J. of Solution Chemistry“. За 2018 година последното списание е с импакт фактор 1.4. Забелязани цитати върху работите не са представени. Авторефератът точно и пълно отразява основното съдържание и постижения на дисертацията.

Заклучение:

Представената ми за рецензия дисертация притежава качествата на цялостно и завършено изследване, в което се съдържат приведените по-горе оригинални научни и научно-приложни приноси, получени върху изследване на процесите, протичащи в концентрирани водни разтвори на карбамид и стабилизирането на разтворите с цел използването им като течни торове. Достойнство на работата е много обстойното експериментално изследване на състава и свойствата на изучаваните сложни системи, базиращо се на добре планирани експерименти, прецизно изпълнени и коректно интерпретирани при техния анализ и обобщение. Публикуваните 3 научни работи напълно съответстват на изискванията, залегнали във вътрешния Правилник на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор“. Изхождайки от изложеното, считам, че по обем, ниво на изследванията и приноси дисертацията напълно отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за приложение на ЗРАСРБ. Това ми дава основание да дам своята положителна оценка и да препоръчам на уважаемото Научно жури да присъди на магистър инженер Младен Емилов Лилов образователната и научна степен „доктор“.

10.01. 2019 г.

София

Подпис:

(Проф. д-р Александър Ленчев)