

РЕЦЕНЗИЯ

*на дисертационния труд на инж. Младен Емилов Лилов на тема:
„Изследване на разлагането и стабилизирането на карбамид във водни
разтвори, използвани като течни торове“, представен за придобиване на
образователната и научна степен „доктор“*

За решаване на глобалния проблем за изхранване на населението на Земята съществено значение има химизацията на земеделието и най-вече приложението на минерални торове за повишаване на добивите и качеството на земеделската продукция. Това е свързано пряко и с повишаване на ефективността и по-пълното използване на хранителните елементи на торовете и постигането на комплексно и екологосъобразно задоволяване на потребностите на растенията. Определени предимства в това отношение имат течните торове (ТТ), които непрекъснато бележат развитие в производството и приложението. В смисъла на гореизложеното можем да отбележим, че темата на дисертацията е актуална и перспективна.

Инж. Младен Лилов е роден на 27.07.1976 г. в гр. Гоце Делчев. През 2002 г. завършва ХТМУ с магистърска степен по „Технология на органичния синтез“. На 19.02.2019 г. е зачислен като докторант в ХТМУ – катедра НЕП по научната специалност 5.10. Химични технологии (Технология на неорганичните вещества), а на 9.11.2018 г. е отчислен с право на защита. От 2003 г. и по настоящем работи като химик по НИС при ХТМУ. Владее добре писмено и говоримо английски и руски език. Притежава много добра подготовка и умения за използване на компютърна техника и инструментални методи и апаратура за анализ.

Представената дисертация е в обем от 137 стр. в които се включват и 24 таблици, 72 фигури и списък от 156 литературни източника.

Дисертанта е направил задълбочен и аналитичен анализ на голям брой източници, свързани с основните въпроси на темата. Разгледани са: основните свойства и приложение на карбамида, разлагането на карбамида в разтвор, хидролизата на NH_4OCN , Ензимната хидролиза на карбамида и стабилизиране на карбамидните разтвори. При изготвяне на литературния преглед инж. Лилов е проявил прецизност, критична оценка и лично

отношение към наличната информация по отделните проблеми. Това потвърждава убеждението ми, че той дълбоко и професионално е навлязъл в темата и е усвоил и ефективно третира научната литература по нея. В резултат логично стига до съществени и обосновани изводи, на основата на които правилно формира целта на своите изследвания и конкретните задачи за нейното постигане.

В експерименталната част е постигната необходимата обвързаност и последователност, като се изследват както следва: процеса на разлагане на карбамид (р. а. 20 % N); влиянието на концентрацията на продуктите от разлагане на карбамида (р. а.) върху рН и проводимостта (σ) на разтвора на карбамид (20 % N и 25 °C), влияние на температурата върху разлагането на карбамид (техн.) във воден разтвор (20 % N); изясняване на възможността за стабилизиране на разтворите на карбамида (техн.) чрез използване на добавки в малки количества. Тази градация на изследванията определя завършен цялостен вид на представения дисертационен труд, включващ основните етапи от разлагането до стабилизирането на карбамида в разтвор 20 % N, свързани с използване на карбамида като базов компонент за получаване на азотни и комплексни течни торове и условията за тяхното съхранение и използване.

При изследванията докторанта усвоява и успешно прилага редица съвременни надеждни методи и апаратура за физико-химичен анализ, както и разработва и прилага някои специфични методики и подходи за обстоен анализ на карбамидните разтвори. Това позволява да се получава и гарантира коректна и еднозначна научна информация. Част от експерименталните изследвания се допълват и с термодинамичен и кинетичен анализ на протичащите реакции.

Отлично впечатление прави умелият анализ, оценка и интерпретация на получения голям по обем и разнообразен научен материал. В него се съдържа нова, оригинална и много полезна в научно и приложно отношение информация в областта на химията и технологията на течните торове. На тази основа се правят обосновани, убедителни и правилни изводи, които отразяват значимите приноси и успешното решаване на поставената цел и задачи пред дисертационния труд.

Трудът е много добре структуриран, отлично оформен с използване на компютър и написан на издържан научен стил и език.

Представения автореферат напълно и точно отразява съдържанието и приносите и напълно съответства на дисертацията.

Основните оригинални приноси в дисертацията имат научно-приложен характер, свързани са с получаване на нови научни факти и могат да се формулират както следва:

1. Разработени са методики за анализ и изследване на процесите на разлагане на карбамида (р. а. и технически) в концентриран воден разтвор (20 % N), конверсията на получавания при разлагането амониев цианат и неговата хидролиза, влиянието на продуктите на разлагането върху рН и проводимостта на разтвора, както и стабилизиране и забавяне на разлагането на карбамидния разтвор. Висока оценка заслужава обоснованото приложение на рН и проводимостта като експресни, надеждни параметри за контрол и управление на изучаваните процеси.
2. Установено е, че при разлагането на концентриран разтвор на карбамид (20 % N, 25 °C за време до 150 дни) до амониев цианат равновесие на реакцията не се постига, а разлагането е пренебрежимо малко – 0,17 %. Това е потвърдено и с проведен термодинамичен анализ. Намерена е корелацията между зависимостите на рН и проводимостта на разтвора като функция от времето.
3. Изучена е конверсията на амониев цианат до карбамид и амониев карбонат (разтвор с 3844 mg/L, 25 °C, за време до 90 дни) и е проведен термодинамичен и кинетичен анализ на тези реакции. Доказано е, че обратимия процес на разлагането на карбамида е силно изтеглен в посока на образуване на карбамид и е потвърдено, че тази реакция е от втори порядък, като е изчислена и нейната скоростна константа. Процесът на конверсия на цианата протича с по-голяма скорост от разлагането на карбамида.
4. Установена е линейна зависимост между проводимостта на карбамидния разтвор (20 % N при 25 °C) и концентрацията на продуктите от разлагането на карбамида – амониеви цианат, хидрогенкарбонат и карбонат. Намерена е корелация на влияние на примесите от амониев карбонат и амониев карбамат в разтвора на карбамид (20 % N, при 25 °C)

като функция на времето до 70 дни върху рН и проводимостта на разтвора.

5. За пръв път е изследвана и доказана възможността за стабилизиране на разтвори на технически карбамид (20 % N, 25°C) чрез добавяне на минимални количества добавки от минерални киселини, амониеви соли на същите, смеси от минерални киселини и техните амониеви соли, цитратни и фосфатни буфери. С експресен контрол на рН и проводимостта в продължение до 150 дни и отчитане на ограничителните условия е доказано, че най-ефективни са добавките от H_3PO_4 , лимонена киселина, калиев цитрат, лимонена киселина плюс глицин и амониев дихидроген фосфат плюс лимонена киселина. Тези оригинални резултати могат и предлагам да се защитят с патентна заявка.

Резюмирано получените постижения определят представената дисертация като съществен оригинален принос за разработване на научни и технологични основи на получаването и стабилизирането на азотни и комплексни течни торове на основата на базов разтвор на карбамид и условията за тяхното съхранение и приложение.

Изложеното до тук дава основание да се даде висока оценка на представения труд и приеме за разработен на високо научно-техническо ниво. Това от своя страна е доказателство за придобита висока специална, технологична и експериментална подготовка на инж. Лилов и определя придобити възможности за по-нататъшна успешна самостоятелна работа в областта на технологиите на неорганичните вещества.

По дисертацията са направени три публикации – една в Journal of Solution Chemistry с IF = 1,401 и две в Journal of Chemical Technology and Metallurgy. Трите публикации са в съавторство с ръководителя и дисертанта е първи автор в тях. Основните резултати са докладвани на две научни сесии за млади учени, докторанти и студенти на ХТМУ. Това позволява да се констатира, че проведените изследвания са намерили много добро отражение и популяризиране в литературата и са изпълнени изискванията на правилника на ХТМУ за публикуване на резултатите, а инж. Лилов има съществен принос за тях.

По дисертацията имам следните бележки и препоръки:

1. На отделни места се констатира някои несъществени технически грешки и пропуски както следва: стр. 56 – пропуснато е да се цитира литературата в която са изложени данните за конверсията на амониевия цианат; стр. 66 – при изчисляване на стандартната енергия на Гибс на реакцията: $NH_4^+ + OCN^- \leftrightarrow CO(NH_2)_2$ е допусната грешка в запис на израза по уравнение 28 и е получена стойност + 26,94, вместо: - 26,94, каквато правилно е използвана при определяне след това на равновесната константа по уравнение 31; стр. 72 – пропусната е да се отбележи температурата, при която се правят изследванията; стр. 116 – едната крива на фиг. 67 е с максимум, което не съответства на експерименталните данни.
2. При някои от изследванията не се дава обосновка за избраните концентрации на използваните реагенти: на амониевия карбонат и карбамат при изследване влиянието им върху рН и проводимостта на разтвора на карбамид с течение на времето (стр. 80); на HNO_3 , H_2SO_4 и H_3PO_4 за постигане на начално рН на разтвора на карбамид около 3, както и на концентрациите на техните амониеви соли (стр. 112) и на амониевите соли плюс съответната киселина, при стабилизиране на карбамидния разтвор (стр. 115); на цитратните буфери (стр. 117).
3. На основа на обобщените данни за включването на стабилизиращите добавки на разтвора на карбамид (20 % N) по данните за управляващите параметри рН и проводимост към най-добрите и ефективни освен № 4, 11 и 13 (от табл. 24), могат да се причислят и № 12 и 16. Това ще позволи да се разшири възможността за приложение на по-голям брой добавки и получаване на по-широк асортимент от азотни и комплексни NP и NPK течни торове с участието на базов разтвор на карбамид, като основен суровинен източник.
4. Отчитайки перспективността и актуалността на проведените изследвания си позволявам да препоръчам да продължат изследванията по проблема с търсенето на по-обща зависимост между разлагането на карбамида, състава на карбамидния разтвор и нарастването на рН и проводимостта с времето и температурата с оглед директното използване на тези показатели за построяване на номограми за определяне, предсказване и контрол на

стабилността на разтвора и неговата приложимост за получаването на течни торове на базата на карбамид и условията за тяхното съхранение и приложение.

Направените бележки и препоръки не засягат същността на дисертацията и не намаляват отличното впечатление и високото ниво на проведените изследвания.

Имам и лични впечатления за инж. Лилов, за неговата работа в катедра НЕП и при разработването и обсъждането на неговата дисертация в научното звено. Той се извява като много добър и инициативен организатор и изпълнител при разработването на теми и МТП, в които е участвал. При тях, както и при едновременното разработване на дисертацията си той е проявявал голяма любознателност, задълбоченост, творчески подход и стремеж за повишаване на своята специална и научна подготовка. Уважаван и ценен е от своите колеги, умее добре да комуникира и работи в колектив.

Заключение

Представената дисертация представлява цялостен завършен научен труд, който съдържа посочените по-горе оригинални научно-приложни приноси върху разлагането и стабилизирането на карбамида във водни разтвори, използвани за получаване на течни торове. Той е разработен на високо научно-техническо ниво и показва, че докторанта е овладял и може успешно да прилага съвременни методи на изследване, придобил е задълбочени теоретични и специални познания в областта на химията и технологията на минералните торове, както и умения и способности за успешна самостоятелна научноизследователска работа. Всичко това ми дава пълно основание да считам, че с докторантурата са реализирани образователните и научните цели, а представената дисертация напълно отговаря на ЗРАСРБ, правилника за неговото приложение и правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности, поради което с дълбока убеденост предлагам на научното жури да предложи да се присъди на инж. Младен Емилов Лилов образователната и научна степен „доктор“.

31.12.2018

Рецензент:.....

София

/проф. д-р инж. Ив. Грънчаров/